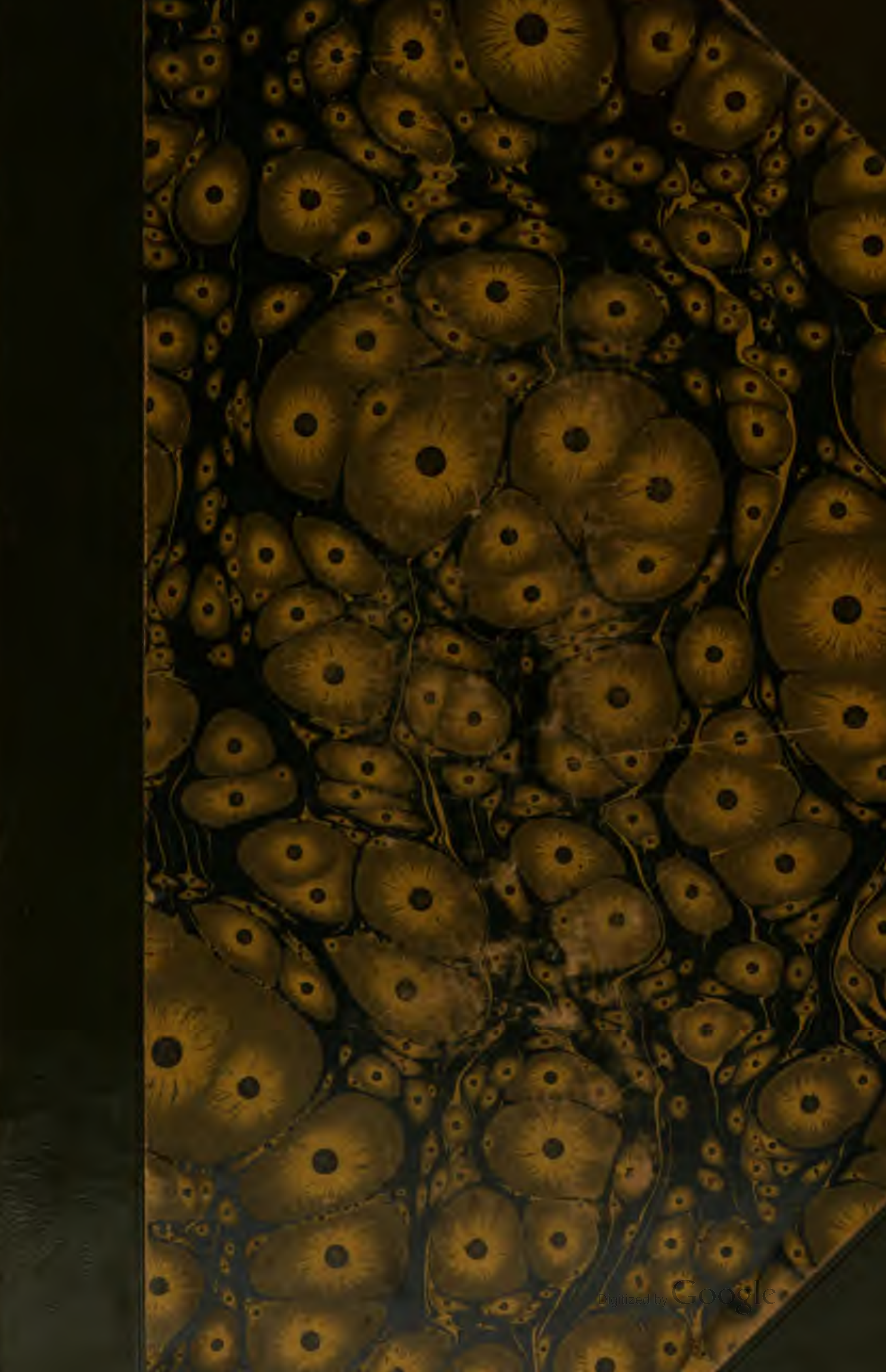


DIE

CHEMIE DER ZUCKERARTEN

VON

PROF. DR. EDMUND O. VON LIPPMANN

DIREKTOR DER ZUCKERRAFFINERIE HALLE
ZU HALLE A. S.

DRITTE VÖLLIG UMGEARBEITETE AUFLAGE

DER

VOM VEREINE FÜR DIE RÜBENZUCKER-INDUSTRIE
DES DEUTSCHEN REICHES

MIT DEM

ERSTEN PREISE GEKRÖNTEN SCHRIFT

DIE ZUCKERARTEN UND IHRE DERIVATE

ZWEITER HALBBAND

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1904

DIE
CHEMIE DER ZUCKERARTEN

VON

PROF. DR. EDMUND O. VON LIPPMANN
DIREKTOR DER ZUCKERRAFFINERIE HALLE
ZU HALLE A. S.

DRITTE VÖLLIG UMGEARBEITETE AUFLAGE

DER

VOM VEREINE FÜR DIE RÜBENZUCKER-INDUSTRIE
DES DEUTSCHEN REICHES

MIT DEM

ERSTEN PREISE GEKRÖNTEN SCHRIFT

DIE ZUCKERARTEN UND IHRE DERIVATE

ZWEITER HALBBAND

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1904

ZWEITER HALBBAND.

(SEITE 1035 BIS SCHLUSS.)

ZWEITER THEIL.

DISACCHARIDE.

I. Derivate der Tetrosen.

Die Glyko-Apiose.

Dass die in der Petersilie enthaltene glykosidartige Substanz Apiin ein Disaccharid enthalte, erkannte schon vor langer Zeit VONGERICHTEN (B. 9, 1124), doch gelang es ihm erst auf Grund neuerer Untersuchungen (B. 33, 2334 und 2904; A. 318, 121 und 321, 71), dessen Natur zu ermitteln, und es als eine Glyko-Apiose zu erkennen, die man aus je einem Molecül Apiose (s. diese) und d-Glykose unter Wasseraustritt entstanden denken kann: $C_5H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6 = H_2O + C_{11}H_{20}O_{10}$.

Die Isolirung der Glyko-Apiose durch Spaltung gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{Apiin}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + H_2O = \underset{\text{Glyko-Apiose}}{C_{11}H_{20}O_{10}} + \underset{\text{Apigenin}}{C_{15}H_{10}O_5}$$

hat sich bisher nicht ermöglichen lassen, denn durch mildere Mittel, wie Invertin, Hefenauszug, Emulsin u. s. f. wird das Apiin nicht angegriffen, durch verdünnte Säuren aber in anderem Sinne zerlegt. Schwefelsäure von 0,5 bis 1 Proc. spaltet die Apiose, die unmittelbar an den Traubenzucker gebunden zu sein scheint, ab, und liefert Glyko-Apigenin:

$$\underset{\text{Apiin}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + H_2O = \underset{\text{Apiose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Glyko-Apigenin,}}{C_{21}H_{20}O_{10}}$$

das durch concentrirtere Säure, leicht aber auch durch Emulsin, zu d-Glykose und Apigenin hydrolysirt wird: $C_{21}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$; bei der Behandlung von Apiin in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure nach PERKIN (S. 71, 805; 77, 416) entsteht offenbar ebenfalls Apiose und Glyko-Apigenin,

doch verbleibt letzteres in Form von Glyko-Nitroapigenin, $C_{21}H_{19}(NO_2)O_{10}$, das bei der Hydrolyse d-Glykose und Nitroapigenin $C_{15}H_9(NO_2)O_5$ giebt.

Analogen Spaltungen wie das Apiin unterliegt auch das aus ihm durch Methyliren gewinnbare Dimethyl-Apiin, und der gleichfalls in der Petersilie vorkommende Oxyapiin-Methylester; die primär zu erwartenden Hydrolysen

$$\underset{\text{Dimethyl-Apiin}}{C_{28}H_{32}O_{14}} + H_2O = \underset{\text{Glyko-Apiose}}{C_{11}H_{20}O_{10}} + \underset{\text{Dimethyl-Apigenin}}{C_{17}H_{14}O_5}$$

$$\underset{\text{Oxyapiin-Methylester}}{C_{27}H_{30}O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Glyko-Apiose}}{C_{11}H_{20}O_{10}} + \underset{\text{Luteolin-Methylester,}}{C_{16}H_{12}O_6}$$

konnten auch hier bislang nicht verwirklicht werden.

Ein Glykoapiose-Phloroglucin scheint neben Kohlensäure und p-Oxyacetophenon beim Kochen von Apiin mit starker Natronlauge zu entstehen; es ist ein rothbrauner Syrup, wird durch verdünnte Schwefelsäure, nicht aber durch Hefenenzyme oder Emulsin, völlig hydrolysirt, und liefert eine in zinnoberrothen Flocken ausfallende Diazobenzol-Verbindung.

II. Derivate der Pentosen.

A. Die Arabiose (Di-Arabinose, Arabinon).

Die Arabiose, von O'Sullivan Arabinon genannt (N. 61, 23), erhält man bei der Einwirkung verdünnter Säure auf die durch Hydrolyse verschiedener Arten Arabinsäure (s. diese) entstehenden Zwischenproducte, die hierbei in weniger zusammengesetzte Säuren und in Arabiose zerfallen.

Die Arabiose hat die Formel und Moleculargrösse $C_{10}H_{18}O_9$, und verbleibt beim Eindunsten ihrer Lösung im Vacuum, und bei vorsichtigem Trocknen unterhalb 80°, als süsse, amorphe, glasige, sehr hygroskopische, leicht in Methylalkohol, etwas in Alkohol, gar nicht in Aether lösliche Masse, die starke Rechtsdrehung besitzt ($\alpha_D = +198{,}8°$), etwa 58,8 Proc. vom Reductionsvermögen des Traubenzuckers zeigt, und bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure quantitativ, gemäss der Gleichung $C_{10}H_{18}O_9 + H_2O = 2\,C_5H_{10}O_5$, in l-Arabinose übergeht. Sie steht demnach zur l-Arabinose in demselben Verhältnisse, wie z. B. Maltose (s. diese) zum Traubenzucker.

B. Die Galakto-Arabinose.

Die Galakto-Arabinose, $C_{11}H_{20}O_{10}$, die man aus je einem Molecül d-Galaktose und d-Arabinose unter Austritt von einem Molecül Wasser entstanden denken kann, erhielten Ruff und Ollendorff (B. 32, 552; 33, 1806) aus der durch Oxydation des Milchzuckers entstehenden Laktobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ (s. diese).

Man setzt zu einer Lösung von 150 g laktobionsaurem Calcium in 500 ccm Wasser soviel Hydroperoxyd, dass auf je 1 Mol. Säure (nicht Salz) $1^1/_3$ Atome Sauerstoff kommen, und 30 g basisches Ferriacetat, wobei sogleich Kohlensäure entwickelt wird und Aldehydgeruch auftritt; nach drei bis vier Stunden filtrirt man, concentrirt die Lösung im Vacuum bei 40°, mischt und knetet den Syrup wiederholt mit Alkohol von 95 Proc., bis eine pulverige Masse verbleibt, concentrirt die alkoholische Lösung im Vacuum, trennt durch Aufnahme mit heissem 95 procentigem Alkohol von den Calciumsalzen, und lässt das Filtrat verdunsten.

Die Galakto-Arabinose scheidet sich auf diese Weise, und auch bei der Zerlegung ihres Hydrazones (s. unten) mit Formaldehyd, nur als farbloser Syrup aus, der Rechtsdrehung zeigt, und bei der Hydrolyse gleiche Theile d-Arabinose und d-Galaktose liefert. Sie bildet also in dieser Hinsicht ein Gegenstück zu dem von Lippmann (B. 23, 3564; S. 41, 182) aus Rüben isolirten Galakto-Araban $C_{11}H_{20}O_{10}$, dessen Hydrolyse gleiche Theile d-Galaktose und l-Arabinose, primär aber vielleicht auch eine (isomere) Galakto-Arabinose ergiebt.

Galakto-Arabinose-Benzylphenyl-Hydrazon,
$C_{24}H_{32}N_2O_9$,
krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in weissen Blättern, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, wenig löslich in Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol und Ligroin, und zeigt für $c = 1,669$ $\alpha_D = -23,7°$.

Galakto-Arabinose-Phenyl-Osazon, $C_{23}H_{30}N_4O_8$, scheidet sich bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade als Oel ab, dessen alkoholische, mit Aether bis fast zur Fällung versetzte Lösung nach einigen Tagen krystallisirt. Aus absolutem Alkohol erhält man es in schönen Nadeln, die rasch erhitzt bei 236 bis 238° schmelzen; es ist löslich in kaltem Wasser und Essigester, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, und scheint optisch-inactiv zu sein.

C. Die Glyko-Cyclamose.

Nach PLZÁK (Chz. 26, R. 280) scheint diese Zuckerart $C_{11}H_{20}O_{11}$ primär bei der Hydrolyse des Cyclamiretins zu entstehen, und weiterhin in d-Glykose, $C_6H_{12}O_6$, und Cyclamose, $C_5H_{10}O_5$, zu zerfallen (s. diese).

D. Die Manno-Rhamnose (Strophantobiose).

Die Manno-Rhamnose (Strophantobiose), $C_{12}H_{22}H_{10}$, selbst konnte bisher nicht isolirt werden, vielmehr ist nur ihr Methylderivat $C_{12}H_{21}O_{10}.CH_3$ bekannt, das bei der Hydrolyse des Strophantins entsteht. Widersprechende Angaben in dieser Hinsicht sind nach FEIST (B. 31, 535; 33, 2063, 2069, 2091), sowie nach KOHN und KULISCH (M. 19, 385) dadurch zu erklären, dass es neben dem Uabaïn aus Strophantus glaber noch mindestens zwei Strophantus-Glykoside giebt, nämlich das oben erwähnte Strophantin von FRASER aus Stroph. Kombé, und das Pseudo-Strophantin von ARNAUD, sowie KOHN und KULISCH aus Stroph. hispidus (C. r. 126, 346 und 1208; 127, 181 und 1162). Bei der Hydrolyse ergiebt Letzteres ein noch nicht näher untersuchtes Disaccharid:

$$\underset{\text{Pseudo-Strophantin}}{C_{40}H_{60}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{Pseudo-Strophantidin}}{C_{27}H_{37}O_6.CH_3} + C_{12}H_{22}O_{11},$$

während Ersteres Strophantidin und Methyl-Mannorhamnosid liefert:

$$C_{40}H_{66}O_{19} = (C_{27}H_{38}O_7 + 2H_2O) + C_{12}H_{21}O_{10}.CH_3.$$

Zur Darstellung des Methyl-Mannorhamnosides wärmt man eine Lösung von einem Theile Strophantin in fünf Theilen kalter halbprocentiger Salzsäure langsam an, erhält sie einige Zeit bei 70 bis 75°, und dann bei 75 bis 80°, wobei fast alles Strophantin auskrystallisirt, fällt aus dem abgekühlten wasserklaren Filtrate die Salzsäure mittelst Silberoxyd, und concentrirt im Vacuum; der Syrup, mit etwas Aether angerührt, erstarrt im Vacuum zu einem gelblichen Pulver, das in der Regel schon beim Verrühren mit etwas kaltem Methylalkohol, jedenfalls aber beim Eingiessen seiner warmen, möglichst concentrirten alkoholischen Lösung in Aether, rasch krystallisirt. Der Körper hat die Formel und Moleculargrösse $C_{13}H_{24}O_{10}$, bildet weisse Krystalle vom Smp. 207°, ist in Wasser leicht, in heissem Alkohol und

Aceton ziemlich, in kaltem Alkohol und Methylalkohol etwas, in Aether und Ligroin fast gar nicht löslich, und zeigt für $c = 5{,}76$ etwa $\alpha_D = +8{,}24^0$; er ist nicht gährungsfähig, und wirkt nicht reducirend. Die Oxydation mit Salpetersäure liefert Oxalsäure, die Destillation mit viel Schwefelsäure Methylfurol und (im Rückstande) Lävulinsäure; beim Benzoyliren scheinen ein Di- und Tri-Benzoat vom Smp. 136° und 68° zu entstehen. Hydrolysirt man 4 g durch einstündiges rückfliessendes Kochen mit 20 ccm einprocentiger Schwefelsäure, so erfolgt vollständiger Zerfall gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{Methyl-Mannorhamnosid}}{C_{12}H_{21}O_{10}.CH_3} + 2\,H_2O = \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3.OH} + \underset{\text{Mannose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5};$$

aus dem Filtrate von der heiss mit Barytwasser neutralisirten Lösung fällt ammoniakalischer Bleizucker die Bleiverbindung der d-Mannose, und aus dem mit Schwefelwasserstoff behandelten Filtrate lässt sich Rhamnose als p-Nitrophenyl-Hydrazon abscheiden (Feist, a. a. O.).

III. Derivate der Hexosen.

A. Der Rohrzucker (Saccharose, Saccharobiose).

1. Vorkommen; Darstellung; Formel.

Vorkommen. Der Rohrzucker findet sich theils in grösserer, die technische Gewinnung lohnender Menge, theils als nebensächlicher Bestandtheil, in einer sehr grossen Anzahl Familien des Pflanzenreiches, und zwar vorzugsweise, jedoch nicht ausschliesslich, in solchen Theilen der Pflanzen, die keinen Chlorophyllgehalt besitzen (Jodin, Bl. II, 31, 137). Seine weitgehende Verbreitung berechtigt nach Bourquelot (C. r. 134, 718) zu dem Schlusse, dass er ein für den Stoffwechsel der meisten, vielleicht sogar aller Phanerogamen unentbehrlicher Reservebestandtheil sei.

Nach Schulze und Frankfurt (H. 20, 511), die den Rohrzucker mittelst seiner schwerlöslichen Strontiumverbindung (s. unten) abschieden, und hierdurch in vielen Fällen erst die bis dahin fehlenden bestimmten Beweise für sein Vorkommen erbrachten, lässt sich dieses als erwiesen ansehen: für grüne Pflanzen, deren Blätter, Stengel u.s.f.; für Früchte und Samen; für Keime und Keimpflanzen; für Wurzeln und Rhizome; für Blüthen und Knospen.

a) Grüne Pflanzen, Blätter, Stengel u. s. f. Der Saft der wilden Saccharumarten, z. B. Saccharum spontaneum, enthält 2 bis 4 Proc. Rohrzucker (WINTER, D. Z. 15, 536), der des reifen Zuckerrohres 14 bis 26 Proc. (ICERY, A. ch. IV, 5, 350; BONÂME, S. ind. 44, 395; NITZSCH, D. Z. 13, 486), der der reifen Zuckerhirse 10 bis 18 Proc. (JACKSON, C. r. 46, 55; BERTHELOT, C. r. 46, 1276; WACHTEL, Ö. 8, 822; MEUNIER, Z. 30, 340; RIFFARD, S. ind. 40, 509), der des Süssmaises 8 bis 11 Proc. (WASHBURN und TOLLENS, B. 22, 1047), ja nach STUART (D. Z. 28, 1089) unter Umständen 12 bis 17 Proc.; auch in den Blättern der Saccharum-Arten wird nach WINTER Rohrzucker zuweilen transitorisch abgelagert. In den Maisstengeln ist nach PALLAS (C. r. 2, 461) und BIOT (C. r. 2, 464; 15, 523), in den Spindeln der unreifen Maiskolben nach SCHULZE (H. 27, 267) Rohrzucker zugegen, ebenso in den grünen Roggen-, Hafer- und Raygras-Halmen vor der Aehrenbildung (SCHULZE, a. a. O.), sowie in verschiedenen Wiesengräsern, und daher auch bis zu 2,53 Proc. im Heu (STONE, Am. 19, 183).

Im Safte zahlreicher Palmenarten, z. B. Arenga saccharifera, Phoenix silvestris, Caryota urens, Borassus flabelliformis, Cocos nucifera u. s. f. sind 3 bis 6 Proc. Rohrzucker enthalten (BERTHELOT, A. ch. III, 7, 351), im Safte des amerikanischen Butternussbaumes 4 bis 5 Proc. (WILEY, N. 51, 88), im Safte des Zuckerahornes 3 bis 5 Proc. (WILEY, N. 51, 88), und im Safte der Birke und des Johannisbrotbaumes 2 bis 4 Proc. (BERTHELOT, A. ch. III, 7, 351).

Erhebliche Zuckermengen, 0,3 bis 3,3 Proc., zeigen auch, besonders in der Zeit vor der Reife der betreffenden Früchte, die Blätter zahlreicher Gewächse, z. B. der Kirsche (KEIM, F. 30, 401), der Birne (KAYSER, a. a. O.), des Pfirsichbaumes (PETIT, C. r. 1873, 906), der Linde (BOUSSINGAULT, C. r. 74, 87), der Kartoffel (KAYSER, a. a. O.), der Zwiebel (KAYSER, a. a. O.), der Rübe (KAYSER, a. a. O.) u. s. f. Weinblätter mit Stielen führen 0,55 bis 0,96 Proc., solche ohne Stiele 1,03 bis 2,06 Proc. Rohrzucker neben viel Invertzucker (SCHULZE, L. V. 34, 408; PETIT, a. a. O.; KAYSER, a. a. O.; ROOS und THOMAS, C. r. 114, 593); in den grünen Trieben sind 0,26 bis 0,41 Proc., im grünen Rebholze jedoch nur Spuren von Rohrzucker neben viel reducirendem Zucker vorhanden.

Des weiteren fanden SCHULZE und FRANKFURT (a. a. O.), sowie SCHULZE (C. 1902, 1399) Rohrzucker in den Stengeln und Blättern von Rhabarber, Wicken und Kartoffeln, sowie in den Blättern der Erle und Hasel, nicht aber in jenen der Esche und Buche, der

Eiche und des Ahorns, sowie in den Trieben der Weisstanne und Fichte. Nach KAYSER (L. V. 29, 461; Z. 33, 907) enthalten aber auch junge Fichtentriebe 1,46 Proc. Rohrzucker, und Fichtennadeln 1,81 Proc., neben 0,65 bezw. 0,83 Proc. Invertzucker; METZGER wies Rohrzucker auch in Rinde, Splint und Kernholz der Eiche nach (C. 97b, 1151), MEILLÈRE (Bl. III, 25, 141) in einigen anderen Hölzern, u. a. in dem von einer Quillaja-Art herrührenden sog. Panamaholze, HOFFMANN (B. 36, 2731) in der Quillaja-Rinde, und CZADEK zu 0,1 bis 0,5 Proc. in der Rinde des Zimmtbaumes (C. 1903, 1229).

Auch die aus den Blättern und Stengeln mancher Pflanzen ausquellenden Manna-Arten, die aber keineswegs stets als rein pflanzliche Educte anzusehen sind, bestehen oft zum grossen oder selbst grösseren Theile aus Saccharose, z. B. nach BERTHELOT die Manna von Tamarix gallica, und nach ORLOW die von Alhagi camelorum (Chz. 21, 954).

b) Früchte und Samen. Im Fruchtfleische und daher auch im Safte zahlreicher Früchte lässt sich, oft neben viel reducirendem Zucker, Rohrzucker nachweisen, zuweilen nur in kleinen Mengen (1 bis 3 Proc.), wie in den Früchten des Kaffeebaumes (SUTTNER, Ö. 13, 848), des Brotbaumes (PECKOLT, Chz. 15, R. 280), des Muscatnussbaumes (BRACHIN, J. ph. VI, 18, 16), und der Einbeere (KROMER, A. ph. 239, 393), zuweilen in reichlicheren (8 bis 15 Proc.), wie in jenen der Kaffeenuss (STONE und TEST, Am. 15, 660) und der Sahagunia Peckoltii (PECKOLT, a. a. O.), zuweilen in sehr grossen (40 Proc. und mehr), wie in jenen der Dattelpalme, so lange sie völlig frisch sind (LINDET, Chz. 20, 898).

In je 100 Theilen Obstfrüchten fanden BUIGNET (A. ch. III, 61, 223), TRUCHON und CLAUDE (C. 1901, 964) und ALLEN (C. 1902b, 310) folgende Mengen Rohrzucker:

Citronen	0,41	Mirabellen	3,04—5,24
Aepfel	0,43—6,28	Aprikosen	4,15—6,04
Rothbirnen	0,68	Orangen	4,22
Reineclauden	0,80—1,23	Melonen	8,00
Pfirsiche	0,92	Zwetschen	9,33
Himbeeren	2,01	Ananas	11,33

und 100 ccm Saft enthalten nach KULISCH (Z. ang. 1892, 560 und 1894, 147; L. V. 21, 427), KAYSER (Z. 33, 907), LINDET (B. Ass. 11, 428), MESTRE (C. 91b, 897), BORNTRAEGER (Ö. 31, 111), und ALLEN (a. a. O.) nachstehende Anzahl Gramme:

Süsskirschen	0,68	Süssäpfel	7,17
Himbeeren	0,72	Pfirsiche	9,33
Aepfel	0,75	Reineclauden	10,03
Mispeln	5,00	Zwetschen	13,20
Orangen	5,43	Mirabellen	13,87
Aprikosen	7,03		

Ausser in den Säften dieser Früchte fanden SCHULZE und FRANKFURT (H. 20, 511) Rohrzucker auch in denen des Johannisbrotes und der Banane, und PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 21, 719) bestimmte den Rohrzuckergehalt einer ganzen Anzahl tropischer Früchte, worüber schon oben, bei Besprechung des Invertzuckers (der den Rohrzucker in diesen Säften stets und in sehr wechselnder Menge begleitet) das Nähere angegeben wurde.

Als vorwiegender Bestandtheil findet sich Rohrzucker nach KULISCH im Fruchtfleische der Aprikosen und Pfirsiche (3,5 bis 5 Proc., in warmen Gegenden auch 6 bis 7,5 Proc.), sowie in jenem gewisser Sorten Pflaumen (5,5 bis 7 Proc.), und Aepfel (5 bis 6 Proc., zuweilen auch 8 Proc.). Sehr wenig oder gar keinen Rohrzucker führen dagegen in der Regel nach BUIGNET, KULISCH, und KAYSER (a. a. O.) die Erdbeeren, Himbeeren, Stachelbeeren, Brombeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, Trauben, Feigen, Sauerkirschen, und die meisten Süsskirschen und Birnen. In 100 g Fruchtfleisch frischer, reifer, gärtnerisch gut charakterisirter Sorten des Potsdamer k. Parkes fand SCHMIDT (Ö. 31, 1081) an Procenten Rohrzucker: 0,14 bis 0,28 in Sauerkirschen, 0,33 in Kirsch-Johannisbeeren, 0,35 in Gartenerdbeeren, 0,37 in Himbeeren (FASTOLF), 0,58 in Stachelbeeren (MARTENSIS), 1,02 in Pflaumen (JEFFERSON), 1,90 in blauen Pflaumen (RIGNEZ), 2,11 in Muscatbirnen, 3,85 in Butterbirnen (DIELS), 4,19 in blauen Pflaumen, und 5,93 in Pfirsichen.

Die sämmtlichen angegebenen Zahlen sind selbstverständlich sehr veränderlich, und sowohl ihre absoluten Höhen, als auch namentlich die Beziehungen zwischen Rohrzucker- und Invertzucker-Gehalt, variiren in hohem Grade mit den Sorten, mit der geographischen Lage des Bodens, mit der Witterung, den Vegetationserscheinungen, und vor allem mit den Reifungsverhältnissen und dem Zeitpunkte der Analyse. Bei Aepfeln z. B. steigt der Zuckergehalt zur Reifezeit von 0,75 bis 6,27 Proc., und auf 100 Theile Invertzucker kommen 8,5 bis 99,6 Theile Rohrzucker (KULISCH, L. J. 21, 427; LINDET, Bl. Ass. 11, 428; VIVIEN, Bl.

Ass. 11, 526); Kirschen enthalten anfangs Rohrzucker, der während der Reifezeit verschwindet, und erst an deren Schlusse in kleiner Menge wieder auftritt (KEIM, F. 30, 401); in unreifen Bananen findet sich nur Stärke, in halbreifen viel Invertzucker, in gerade reifen vorzugsweise Rohrzucker, der aber später durch ein Enzym theilweise wieder invertirt wird (RICCIARDI, A. ch. 1883, 286; MIERAU, Chz. 17, 1021), so dass frisch gepflückte Früchte 15 bis 20 Proc. Gesammtzucker enthalten, von dem bei manchen Varietäten 16 Proc. Rohrzucker sind, bei anderen aber nur 1 bis 3 Proc. (NEUVILLE, Bl. Ass. 21, 300); der Saft der Agave, in dem TRISTAN und MICHAUD (Am. 14, 548) eine eigene Zuckerart, die Agavose, gefunden haben wollten, führt nach BOUSSINGAULT (A. ch. V, 7, 433), JANDRIER (Bl. Ass. 14, 62), und STONE und LOTZ (Am. 17, 368), der der Ananas nach LINDET (Bl. II, 40, 65), MUNSON und TOLMAN (Am. 25, 272), und WILEY (Z. 53, 640), zur Reifezeit nur Rohrzucker (12 bis 15 Proc.), und selbst in den sauren Säften der Orange und Citrone steigt zur Zeit der Reife der Rohrzuckergehalt von 0,8 bis 8,1 Proc. und darüber (BERTHELOT und BUIGNET, C. r. 51, 894 und 1094; PARSONS, Am. 10, 487).

Reife Bohnen, reife und unreife Erbsen (auch deren grüne Samenhüllen), Wicken, Sojabohnen, Schnittbohnen und Ackerbohnen, ferner reife Hanf-, Sonnenblumen- und Erdnuss-Samen zeigen, neben anderen Zuckerarten und Kohlenhydraten, 4 bis 6 Proc. Rohrzuckergehalt (MAXWELL, L. V. 36, 15; SCHULZE und STEIGER, L. V. 39, 269; SCHULZE und FRANKFURT, B. 27, 62; H. 20, 511 und 27, 267; MORAWSKI und STINGL, M. 8, 83), und unreife Kleesamen 1 bis 8 Proc. (LADD, Am. 10, 49); in den Samen der gelben Lupine ist hingegen nach SCHULZE, und in denen der Rübe nach GONNERMANN (Z. 48, 667) kein Rohrzucker nachweisbar.

In den Samen der Brechnuss sind 0,61 Proc., in den Samen von Sesam, Ricinus und Kürbis 0,64, 1,06 und 1,37 Proc., in Nüssen, Haselnüssen, süssen und bitteren Mandeln 2 bis 5 Proc. Rohrzucker vorhanden (PELOUZE, C. r. 40, 608; LEHMANN, C. 74, 200; VALLÉE, J. ph. VI, 17, 277), in Kaffeebohnen 5 bis 8 Proc. (STENHOUSE, C. 57, 53; SCHULZE, Chz. 17, 1263; EWELL, Am. 14, 373; RUNDQUIST, C. 1901 b, 773; HERLANDT, Bl. B. 9, 84; s. jedoch HERFELD und STUTZER, Z. ang. 1895, 470), in Cocosnüssen 4 bis 5 Proc. (BOURQUELOT, C. r. 133, 690), in der Milch aus reifen Cocosnüssen 4 bis 5, zuweilen sogar 9 bis 13 Proc. (SLYKE, Am. 13, 129; CALMETTE, C. 94 b, 394), und in den Samen von Ca-

mellia theifera und Gingko biloba bis 5 Proc. der Trockensubstanz (SUZUKI, C. 1902b, 379), in reifen Rosskastanien 10 bis 11 Proc. (LAVES, Z. ang. 1902, 1013). Erhebliche Rohrzuckermengen führen nach SCHULZE und RONGGER (H. 27, 267; L. V. 51, 89, 189 und 55, 267) auch die Samen vieler Arten Abies, Larix, und Pinus, u. a. die der Seekiefer, Fichte, und Arve oder Zirbelkiefer.

Entgegen ASBOTH (Chz. 11, 53) enthalten auch die Getreidekörner, namentlich die reifen, nicht unbeträchtliche, zwischen 0,5 und 1,7 Proc. schwankende Mengen Rohrzucker, und zwar sowohl der Weizen, als auch der Roggen, der Hafer, der Buchweizen, und die Gerste (O'SULLIVAN, Chz. 9, 1806; SCHULZE und FRANKFURT, B. 27, 62; Z. 44, 100; H. 20, 511; GIRARD, C. r. 124, 876; STONE, Am. 19, 183; GONNERMANN, Z. 48, 667; LINDET, Bl. Ass. 20, 1223). Nicht Rohrzucker, sondern ein Dextrin führen die Samen von Zea Mais saccharata, des sogen. Zuckermaises (CORRENS, Bot. 19, 211).

Ueber die Localisation des Zuckers ist nur wenig Näheres bekannt; in einigen Fällen soll das sogen. Horneiweiss sein Sitz sein, so z. B. in den Samen von Spargel, Aucuba japonica, und Ruscus aculeatus (BOURQUELOT, C. r. 133, 690 und 134, 1441; DUBAT, C. r. 133, 942; CHAMPENOIS, C. r. 133, 885), sowie in vielen Palmsamen (LIÉNARD, C. r. 135, 593).

c) Keime; grüne und etiolirte Keimpflanzen. In den Keimen, Keimpflanzen, und Cotyledonen von Bohnen, gelben Lupinen, Wicken, Sonnenblumen, Ricinus, und Kartoffeln wiesen SCHULZE und FRANKFURT (H. 20, 511) Rohrzucker nach, dessen Menge bei Bohnen 0,43 Proc., bei Lupinen bis 4 Proc. der Trockensubstanz beträgt (SCHULZE, H. 27, 267; Bot. 7, 280). Im keimenden Weizen sind, neben viel Raffinose, bis 17,45 Proc. der Trockensubstanz an Rohr- und Invertzucker zugegen (FRANKFURT, L. V. 47, 449), ebenso auch in den Keimen von Roggen und Gerste (JESSEN-HANSEN, Chz. 21, R. 78). Der Gersten-Embryo entwickelt während der Keimungsvorgänge, die weiter unten noch näher besprochen werden sollen, erhebliche Mengen Saccharose (GRÜSS, C. 97b, 665 und 98, 786; Z. 48, 333; Bot. 16, 17). In gekeimter Gerste fanden KÜHNEMANN (B. 8, 202), O'SULLIVAN (C. 90b, 184), DÜLL (Chz. 17, 68), LINDET (C. r. 117, 668; Bl. Ass. 20, 1223), und MASON (C. 1903b, 399) häufig 0,6 bis 3, nicht selten aber auch 5,2 bis 7,4 Proc. Rohrzucker, neben 2,7 bis 6,3 Proc. reducirendem Zucker und Maltose, ja nach SIEBEL (C. 90b, 584) können die Blattkeime bis 30 Proc. ihrer Trockensubstanz an

Rohrzucker führen. Das lufttrockene Gerstendarrmalz enthält, neben reducirendem Zucker, Maltose, und linksdrehenden Gummi (Galaktoxylan?), bis zu 3 oder 4 Proc. und mehr seiner Trockensubstanz an Rohrzucker (O'SULLIVAN, Chz. 9, 1806; DÜLL, Chz. 17, 68; AMTHOR, Z. ang. 1892, 319; JAIS, Chz. 17, R. 275; PRIOR, C. 94 b, 393; JALOWETZ, Chz. 18, 39; Chz. 18, R. 294 und Z. ang. 1895, 209; EHRICH, Chz. 18, R. 70; KRÖBER, Chz. 19, R. 329); daher zeigt auch die Bierwürze zuweilen 6 bis 8 Proc.

Sehr reich an Rohrzucker fand GRÜSS die Keime der Datteln, denn der Zuckergehalt des sogen. Schildchens kann bis zu 44 Proc. der Trockensubstanz, ja noch darüber betragen (Bot. 20, 36).

d) Wurzeln und Rhizome. Wie KRAUS schon 1877 feststellte, führen die Wurzeln und Knollen zahlreicher Labiaten, Valerianeen, Dipsaceen und Umbelliferen Rohrzucker als Reservestoff, theils allein, theils neben Invertzucker und Stärke. Spätere Forschungen bestätigten die weitgehende Verbreitung der Saccharose in Wurzeln und Rhizomen der verschiedensten Pflanzenclassen, und in den verschiedensten Mengen. Es führen z. B. die Wurzeln von Scrophularia nodosa 0,4 Proc. (BOURQUELOT, C. r. 133, 660), die Knollen von Peucedanum eurycarpum und Isopyrum biternatum 1,5 Proc. (TRIMBLE, C. 90, 483; MAC DOUGALL, Chz. 20, R. 268), die Süsskartoffeln oder Bataten 2 bis 3 Proc. (STONE, B. 23, 1406; PAIRAULT, Bl. Ass. 18, 83), die Knollen von Carum bulbocastanum 4 Proc. (HARLAY, Bl. Ass. 19, 1158), die Ipecacuanhawurzeln 4 bis 5 Proc. (MERCK, Chz. 15, 20; CRIPPS und WHITEY, Pharm. Journ. 22, 170), die Erdnüsse 4 bis 12 Proc. (BURCKHARD, N. Z. 17, 206; ANDOUARD, J. ph. V, 28, 481; SCHULZE, Chz. 18, 799), die Wurzeln des Krapps und verwandter Rubiaceen 6 bis 8 Proc. (STEIN, J. ph. I, 107, 444; BERGAMI, B. 20, 2246; PERKIN und HUMMEL, S. 63, 1160), die nordamerikanischen Yampwurzeln (von Carum Gairdneri) 10 bis 12 Proc. (TRIMBLE, Chz. 15, R. 344), und die Zwiebeln nach KAYSER 10 bis 11 Proc. (L. V. 29, 461; Z. 33, 907), während SCHULZE und FRANKFURT sie zuckerfrei fanden (H. 20, 511). Auch der in den Rhizomen vieler Farren oft reichlich vorhandene Zucker (ANDERSEN, H. 29, 433), ferner der Zucker der frischen Wurzeln der Gentiana-Arten (BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 131, 750), der Ononis spinosa (HILGER, Chz. 21, 832), und der Cochlearia armoriaca (GADAMER, Chz. 21, 831), endlich jener der Mohrrübe, der unreifen, und der süss gewordenen Kartoffeln, ist grösstentheils, oft sogar ganz, Rohrzucker

(Müller-Thurgau, L. J. 14, 909; Schulze, Z. 38, 216 und L. V. 34, 408; Seliwanoff, C. 91, 55; Schulze und Frankfurt, a. a. O.).

Mit Hülfe seiner Invertin-Methode (s. unten), die bei richtiger Ausführung besondere Genauigkeit gestatten soll, fand Bourquelot (J. ph. VI, 18, 241) folgende Mengen Rohrzucker in den Wurzeln nachstehender Pflanzen: Asparagus officinalis 1,52, Colchicum autumnale 2,39, Cocos Yatai 2,50, Amygdalus communis 2,94, Sterculia foetida 2,96, Ruscus hypoglossus 3,03, Carum bulbocastanum 3,18, Pistacia vera 3,26, Ruscus aculeatus 3,60, Päonia officinalis 3,88, und Aucuba japonica zuweilen bis 27 Proc.

Das Vorkommen des Rohrzuckers in der Runkelrübe und deren Abarten wurde zuerst 1747 von Marggraf (Ber. d. Berliner Akad. 1749, 79) beobachtet, und durch Reindarstellung des Zuckers wissenschaftlich bewiesen; diese Entdeckung Olivier de Serres zuzuschreiben, liegt keinerlei Berechtigung vor, denn in seinem 1590 erschienenen „Théâtre d'Agriculture" sagt dieser (II, 247) von der Rübe nur: „Le jus qu'elle rend en cuisant, est semblable à sirop de sucre", und diese Bemerkung bezieht sich überdies auf die rothe Rübe. Während die wilden Stammformen der Rübe nur 1 bis 3 Proc. Zucker enthalten, ist bei gezüchteten Zuckerrüben schon ein Gehalt von 26 Proc. beobachtet worden (Briem, Z. B. 15, 245; Ongerth, D. Z. 23, 578), und zwar ist, wie Pelouze schon 1837 zeigte (A. ch. II, 47, 411), in der frischen reifen Rübe nur Rohrzucker vorhanden und kein Invertzucker. In den Futterrüben finden sich 3 bis 7, oft auch 7 bis 10 Proc. Rohrzucker (Gilbert, N. Z. 23, 107), ebenso in den rothen Rüben (Faraday, 1813; Pfabe, Chz. 16, 1521), den gelben Rüben (Stift, Ö. 24, 293; Vilmorin, Bl. Ass. 20, 192), den Mohrrüben (Schmidt, A. 83, 326; Schulze, L. V. 34, 408), und den Möhren (Ritthausen und Dietrich, N. Z. 23, 107).

e) Blüthen und Knospen. Rohrzucker kommt in den Blüthen und Blüthenknospen mancher Gewächse vor, u. a. in denen der Birnen (Schulze und Frankfurt, H. 20, 511), ferner im Samenstaube vieler Pflanzen, z. B. so reichlich in dem der Tannen und Fichten, dass im Tannenhonig zuweilen 12 bis 16 Proc. Rohrzucker angehäuft sind (Amthor und Stern, Z. ang. 1889, 575). Im Kiefer-Pollen finden sich 11 bis 13 Proc. Rohrzucker (Schulze, L. V. 34, 408; Schulze und Planta, H. 10, 316; Kresling, A. ph. 229, 389 und 409); aber auch der Haselnuss-Pollen enthält 14,7 Proc. (Schulze und Planta, a. a. O.), und selbst in den Sporen einiger Kryptogamen, z. B. Lycopodium clavatum,

sind 2,12 Proc. nachgewiesen worden (Langer, A. ch. III, 27, 289). Aus dem Blüthenstaube der Zuckerrübe vermochte Stift jedoch keine Saccharose zu gewinnen (Ö. 24, 783; 30, 343 und 943).

Auch in den Nektarien vieler Blüthen findet sich Rohrzucker vor, und scheidet sich z. B. aus dem süssen Safte von Rhododendron ponticum, namentlich aber aus dem Blüthensafte einiger Orchideen der Gattung Aërides, oft in Krystallen von ansehnlicher Grösse aus (s. Näheres in Kerner's „Pflanzenleben" II, 168); Braconnot (J. pr. I, 30, 263) isolirte aus einer einzigen Blüthe von Cactus Ackermanni 0,1 g oder 13 Proc., Julhiard aus einer solchen von Cactus Cereus speciosissimus 15 Tropfen Syrup, die zu reinem Zucker erstarrten (Bl. Ass. 15, 1143), und Wilson (Bl. 11, 1835) aus einer Fuchsiablüthe 0,06 g. Der honigdicke Blüthensaft von Hoya carnosa enthält in der Trockensubstanz 87,44 Proc. Rohrzucker und 12,24 Proc. Invertzucker (Planta, H. 10, 227), und die getrockneten Blumenblätter von Bassia latifolia sollen zu 17 bis 20 Proc., jene von Bassia oleracea sogar zu 58 Proc. aus Rohrzucker bestehen (Elworthy, C. 87, 369; Klinger und Bujard, C. 87, 1173); in einem weingeistigen Extracte frisch abgefallener Blüthen von Bassia latifolia fand jedoch Lippmann keinen solchen vor, sondern nur Invertzucker (B. 35, 1448).

Ueber das Vorhandensein von Rohrzucker im Honig liegen viele verschiedene Angaben vor. Die Blüthensäfte der Pflanzen zeigen erstens schon an sich eine sehr abweichende Zusammensetzung, wie denn z. B. jener von Bignonia radicans 14,84 Proc. Invertzucker und 0,43 Proc. Rohrzucker, jener von Protea mellifera 17,06 Proc. Invertzucker und gar keinen Rohrzucker, jener von Hoya carnosa 4,99 Proc. Invertzucker und 35,65 Proc. Rohrzucker aufweist (Planta, H. 10, 227 und 360); zweitens aber ist es, nach Erlenmeyer und Planta (H. 12, 327, und 13, 552), Raumer (F. 41, 333), sowie Axenfeld (Bioch. 1, 756) sicher, dass die Bienen, entgegen früher geäusserten Ansichten Kraut's (Z. ch. 6, 359; Z. 14, 63) den Rohrzucker der Blüthensäfte theilweise zu invertiren vermögen, entweder mittelst der von ihnen ausgeschiedenen Ameisensäure (?), oder, was weit wahrscheinlicher ist, mittelst gewisser Enzyme. Jedenfalls ist aber ein grösserer Gehalt des Honigs an Rohrzucker kein sicherer Anhalt für stattgehabte Verfälschung, auch nicht wenn er Rechtsdrehung bewirkt, die keineswegs, wie man früher annahm, ein ausschliessliches Kennzeichen mit Zuckersyrup versetzten, oder Zucker- und Dextrinhaltigen sogen. Tannenhonigs ist, sondern auch zahlreichen echten

Blüthenhonigen zukommt. SIEBEN fand in 27 von 60 Proben reinen Honigs keinen Rohrzucker, in 21 weniger als 2 Proc., und in 12 mehr als 2 Proc., im Maximum aber 8 Proc. (Z. 34, 857); in einer grossen Anzahl russischer Naturhonige waren, nach VILLARET (C. 93b, 614) 0 bis 12 Proc. Rohrzucker vorhanden, in einigen Proben wilden Honigs aus dem Congogebiete 1 bis 2 Proc. (CARPIAUX, C. 1903, 1430), und im Honig der amerikanischen Wespenart Polybia apicipennis ist oft so viel Rohrzucker zugegen, dass er sich in grossen klaren Krystallen abscheidet (KARSTEN, J. pr. I, 71, 315). Der Honig von Bienen, deren Stöcke sich in der Nähe von Zuckerraffinerien befinden, kann nach BENSEMANN (Z. ang. 1, 117) 9 bis 13 Proc., nach LIPPMANN (Z. ang. 1, 633) selbst 16 Proc. und darüber an Rohrzucker enthalten, und ist doch nicht als gefälscht anzusehen.

Die Vertheilung der Saccharose in den zuckerführenden Organen der Pflanzen ist, früheren Anschauungen entgegen, keine gleichmässige. Im Zuckerrohre ist, nach ICERY (A. ch. 1865, 350), die Region des Markes zuckerreicher als die der Knoten, und diese wieder zuckerreicher als die der Rindentheile; doch ist der Zuckergehalt, ganz abgesehen von den durch die Vegetationszeit bedingten Veränderungen, in den verschiedenen Höhen selbst des nämlichen Rohres, sowie in den Ausknotungen und Zwischengliedern, beträchtlichen Schwankungen unterworfen (WINTER, D. Z. 12, 737). Entschieden unrichtig ist, nach KRÜGER (D. Z. 14, 1107), BASSET's Angabe, dass die einzelnen Markschichten desto zuckerärmer werden, je näher sie der Epidermis des Rohrstengels liegen; aber auch dem Befunde WINTER's, dem gemäss der Zuckergehalt gegen Peripherie und Centrum des Rohres abnimmt, stimmen KRÜGER und LENDERS nicht bei (D. Z. 21, 1347), vielmehr steht nach ihnen nur so viel allgemein fest, dass der absolute und relative Zuckergehalt der nächst Gipfel und Wurzel liegenden Glieder des Rohres kleiner ist als jener der Mittelglieder, der Zuckergehalt in den Knoten kleiner als jener in den Internodien, der in der Schale des Rohres kleiner als der im Kern, und der in den Gefässbündeln kleiner als der im Parenchym. Im letztgenannten Gewebe ist die Hauptmenge des Rohrzuckers angehäuft, während reducirender Zucker (und mit ihm auch lösliche Aschenbestandtheile) da vorherrschen, wo, wie in den Knoten und Schalen, die Gefässbündel überwiegen.

In der normalen Zuckerrübe wächst, wie zum Theil schon die älteren Untersuchungen von PÉLIGOT und DECAISNE (1839),

Payen (1859), Sachs (1863), Wiesner (1864), und Droysen (1877) ergaben, der Zuckergehalt vom Kopfe und vom Schwanze aus gegen die Mitte zu, so dass sich sein Mittel an zwei verschiedenen Stellen vorfindet; er wächst ferner, und zwar ringsum gleichmässig, von der Hauptaxe aus nach aussen zu, wird in den centralen Gefässbündelkreisen am grössten, und nimmt dann gegen die Rindenschicht zu wieder etwas ab. Die länglichen gestreckten Zellen, die dem Cambium zunächst liegen, sind zuckerreicher als das entferntere grosszellige Prosenchym; die nach aussen nicht scharf begrenzte Zone der Parenchymzellen, deren kleinere regelmässig in der Nähe der Gefässbündel liegen, wird als Zuckerscheide bezeichnet, und je mehr Gefässbündel und Parenchymzonen eine Rübe besitzt, desto zuckerreicher ist sie. In Folge der angeführten Verhältnisse können die Differenzen im Zuckergehalte verschiedener Theilstücke, oder verschiedener concentrischer Schichten der nämlichen Rübe, zwei und mehr ganze Procente betragen (Wiesner; de Vries, Ö. 8, 417; Sachs, Z. 29, 1036; Proskowetz, Z. 38, 269; Marek, N. Z. 9, 125; Pellet, S. B. 16, 98 und Chz. 17, R. 198; Briem, Z. 42, 655 und Ö. 23, 11; Weiland, Z. 46, 532). Nach den neuesten Befunden von Hoffmann und de Vecchis (1901, s. Ö. 32, 847), mit denen im Wesentlichen auch jene von Zlobinski (C. Z. 11, 1005) und Kraus (Ö. 32, 838) übereinstimmen, ist jedoch, obwohl die wesentliche Aufspeicherung des Rohrzuckers zweifellos stets in dem zwischen den Gefässbündelkreisen liegenden Parenchymgewebe stattfindet, die Existenz einer Zuckerscheide im Sinne von Péligot, Decaisne, und de Vries dennoch fraglich. Theilt man die Rübe von unten nach oben in fünf, und von innen nach aussen in drei gleiche Theile, so ergiebt sich, dass in verticaler Richtung der Gehalt an Zucker sein Maximum in den Abschnitten 3 und 4 erreicht, und rasch gegen 5, allmählich gegen 2 und 1 zu abnimmt; die Zuckergehalte der Zonen 1 bis 5 betrugen z. B. in einzelnen Fällen 13,0, 14,0, 16,8, 18,0, 16,0 Proc. und 16,0, 16,4, 18,8, 14,0, 16,4 Proc., weisen also bedeutende, bis 5 Proc. steigende Unterschiede auf; abgesehen vom Halse der Rübe ist der Zuckergehalt im Ganzen proportional der Trockensubstanz, und umgekehrt proportional der Wasser- und Aschenmenge in den einzelnen Rübentheilen. In horizontaler Richtung zeigt sich das Maximum des Zuckergehaltes im Abschnitte 2, also zwischen dem innersten Ringe und der Peripherie; die Zuckergehalte der Zonen 1 bis 3 betrugen z. B. in einzelnen Fällen 20,2, 20,4, 19,8 Proc. und 17,4,

17,6, 16,8 Proc., oder, wenn man statt in drei in sieben Zonen theilte, 16,2, 16,4, 17,0, 16,8, 17,2, 16,4, 16,0 Proc., es treten also auch in dieser Hinsicht merkliche Unterschiede hervor; im Ganzen ist hier der Zuckergehalt proportional dem Wasser- und Aschen-, und umgekehrt proportional dem Trockensubstanz-Gehalte.

Bei noch unreifen Rüben wächst nach BARTOS (Z. B. 21, 503) der Zuckergehalt regelmässig von der Wurzelspitze bis zum Kopfe, und sein Maximum liegt unmittelbar unterhalb dieses; mit fortschreitender Reife sinkt er allmählich an eine stets erheblich tiefer, jedoch bei verschiedenen Individuen keineswegs identisch liegende Stelle herab, und zugleich vertheilt sich der Gehalt an Asche, der ursprünglich jenem an Zucker umgekehrt proportional ist, gleichmässiger; Abweichungen von diesen Regeln sind jedoch nicht selten, namentlich im zweiten Wachsthumsjahre (BARTOS, Z. B. 22, 99), auch kann man nach LINDET (Bl. Ass. 20, 193) durch Entblössen des Obertheiles noch wachsender Rüben von Erde bewirken, dass die Köpfe den nämlichen Zuckergehalt erlangen wie die übrigen Wurzeltheile. Nach SCHNEIDER (Z. B. 25, 305), KUHN und GESCHWIND (Bl. Ass. 18, 775; A. a. 26, 383), und HOFFMANN und DE VECCHIS bestehen zweifellos auch Beziehungen zwischen dem Zuckergehalte der Rübe und der Verholzung ihrer Gefässbündel, deren sehr verwickelte Natur aber noch der Klarstellung bedarf. Dass Rohrzucker auch noch in den äussersten Spitzen der Wurzeln vorhanden ist, gab schon DUBRUNFAUT an, und PLOT vermochte ihn noch in den letzten 10 cm von 2,5 m langen Wurzelausläufen nachzuweisen, allerdings nur mittelst der keineswegs charakteristischen α-Naphtol-Reaction (Chz. 23, R. 191).

Die sogen. Aufschussrüben zeigen auch in den oberirdischen Theilen krystallisirten Zucker in grösserer Menge, vermuthlich weil die Verholzung der Stengel seinen Transport in die Wurzeln erschwert oder hindert; die Wurzeln enthalten aber dabei ebenso viel Zucker und ebenso reinen Saft wie die normaler Rüben, ihr Zucker liefert also nicht das Material zum Aufschusse des Stengels (PAGNOUL, S. ind. 36, 571; PELLET, J. fabr. 31, 44).

Sehr bemerkenswerth ist eine Beobachtung von PROSKOWETZ (Ö. 32, 354), der gemäss domesticirte wilde Rüben (Beta patula) in ihren Hauptwurzeln nur 6 Proc., in den Adventivbildungen der nämlichen Individuen aber bis 11,5 Proc. Zucker enthielten.

Im Thierreiche soll Rohrzucker nach LÉPINE und BOULUD ebenfalls vorkommen, u. a. im Blute der Hunde, namentlich des

Pankreas beraubter (C. r. 133, 138; 134, 398); zuverlässige Beweise für diese Behauptung fehlen aber noch.

Darstellung. Die Darstellung des Zuckers im Grossen ist ausschliesslich Sache der Technik; zur Abscheidung kleiner Zuckermengen aus Früchten, Pflanzensäften, und dergl. benutzt man nach SCHULZE (L. V. 34, 408; Z. 38, 221; H. 27, 267) am besten die Fähigkeit der Saccharose, eine schwerlösliche Strontiumverbindung zu bilden (s. diese weiter unten). Man zieht die betreffenden Pflanzentheile mit heissem Alkohol von 90 Proc. aus, filtrirt eine grössere Menge des erkalteten Extractes, bringt die Flüssigkeit zum Sieden, versetzt sie mit so viel heiss gesättigter Strontianhydratlösung, dass auf einen Theil Rohrzucker etwas über drei Theile Strontianhydrat kommen, kocht 30 Minuten, presst den abfiltrirten und mit Alkohol gewaschenen Niederschlag ab, kocht nochmals 30 Minuten mit Strontianhydratlösung, filtrirt durch den Heisswassertrichter, suspendirt den abgepressten Zuckerstrontian in Wasser, fällt den Strontian mit Kohlensäure, verdampft die filtrirte Lösung im Wasserbade zum Syrup, und extrahirt den Rückstand nochmals mit Alkohol von 95 Proc.; die vereinigten Extracte concentrirt man, zieht wieder mit Alkohol von 95 Proc. aus, wiederholt dies erforderlichen Falles einige Male, lässt erkalten, verdunstet die abgegossene alkoholische Lösung über Schwefelsäure (wobei man zeitweilig etwas starken Alkohol zusetzen kann), und krystallisirt schliesslich aus Weingeist um. Natur und Menge des vorhandenen Nichtzuckers erschweren nicht selten die Isolirung, und erfordern Abänderungen des Verfahrens, auch zeigen die Krystalle zunächst oft ein abnormes Aussehen, das beirrend wirken kann; den nach dem letzten Umkrystallisiren zurückbleibenden Zucker prüft man auf seine Krystallform, sein Reductions- und Drehungsvermögen in unverändertem und in invertirtem Zustande, sein Verhalten gegen Invertin, seine Färbung mit Resorcin und Salzsäure, u. s. f.

Nach SVOBODA (Z. 46, 126) kann man zuweilen mit Vortheil organische Stoffe und Salze mit Bleiessig niederschlagen, die entbleite Lösung mit Magnesia neutralisiren, den Rohrzucker mit Magnesia-haltigem Bleiessig als Bleiverbindung (s. unten) ausfällen, diese durch Schwefelwasserstoff zerlegen, und die verbleibende Lösung im Vacuum eindunsten.

Um **chemisch-reinen Zucker** darzustellen, bringt man eine kalt gesättigte, filtrirte Raffinadenlösung in eine Reibschale, giesst, unter beständigem Umrühren mit dem Pistill, ein gleiches

Volum Alkohol von 96 Proc. zu, filtrirt nach 15 Minuten den ausgefallenen fein krystallinischen Zucker ab, wäscht ihn mit Aether, und trocknet ihn im Wasserbadtrockenschranke (HERZFELD, D. Z. 13, 71; PREUSS, Z. 38, 731). Um mit Bestimmtheit Spuren Raffinose (Melitriose) auszuschliessen, versetzt man nach HERLES (Z. B. 13, 558) kalt gesättigte filtrirte Raffinadenlösung mit Alkohol, erwärmt im Wasserbade auf 60°, decantirt die Lösung, übergiesst den ausgefallenen Zucker mit frischem Alkohol, erwärmt unter Umrühren, decantirt, wäscht den Zucker auf einem Filter mit absolutem Alkohol aus, und trocknet ihn in dünner Schicht auf Filtrirpapier bei 30 bis 40°. PATTERSON empfiehlt, eine heiss gesättigte wässerige Zuckerlösung mit absolutem Alkohol oder Methylalkohol zu fällen, den Zucker abzuschleudern und mit etwas Alkohol nachzudecken, den ganzen Vorgang zu wiederholen, den Zucker zwischen Fliesspapier zu trocknen, und ihn in gut schliessenden Glasgefässen aufzubewahren (Z. 46, 561). Ob man, wie PELLET behauptet (Bl. Ass. 15, 815), ebenso reinen Zucker auch durch wiederholte Krystallisation aus Weingeist, und durch Auswaschen mit Alkohol von 70 bis 100 Proc. erhalten kann, ist fraglich.

Formel; Constitution; Synthese. Die ersten Versuche zur Feststellung der empirischen Formel des Rohrzuckers rühren von LAVOISIER her („Oeuvres“ III, 773), der, auf Grund einer Verbrennung von 1 kg Zucker mit 10 kg Quecksilberoxyd, zu dem Resultate gelangte, der Zucker enthalte 22 bis 23 Proc. Kohlenstoff; der Unvollkommenheit der analytischen Methode zufolge, ist diese Zahl unrichtig, nämlich viel zu niedrig. Die wirklich zutreffende Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ wurde, nachdem schon GAY-LUSSAC, THÉNARD, BERZELIUS, DUMAS, und PÉLIGOT sie ziemlich genau bestimmt hatten, von LIEBIG (1834) endgültig festgestellt, und hierdurch fand zugleich die bis dahin immer wieder aufgeworfene Frage nach der chemischen Verschiedenheit des Trauben- und Rohrzuckers ihre entscheidende Lösung.

Dass die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$ auch die Moleculargrösse des Rohrzuckers richtig wiedergiebt, erhellt aus den Versuchen von RAOULT (C. r. 94, 1517), TOLLENS und MAYER (B. 21, 1569), sowie BROWN und MORRIS (N. 57, 196), die sich der Methode der Gefrierpunkts-Erniedrigung bedienten; zu der nämlichen Formel gelangten auch LADENBURG durch Messung des osmotischen Druckes mittelst der PFEFFER'schen Niederschlagsmembran (B. 22, 1226), ferner HAMBURGER und LÖB (Z. Ph. 14, 424)

Schreber (Z. Ph. 16, 175), Köppe (Z. Ph. 16, 274), und Hedin (Z. Ph. 17, 164) durch Feststellung des isotonischen Coëfficienten nach dem Verfahren von de Vries (Z. Ph. 6, 320), endlich Wiley (N. 70, 190), Beckmann (Z. Ph. 6, 637), Baroni (G. 23, 249), Landsberger (B. 31, 471), Franklin und Kraus (Am. 20, 836), und Wilcox (C. 1902, 182; Z. Ph. 42, 382) durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung wässeriger, ammoniakalischer, und pyridinhaltiger Lösungen, sowie Guglielmo (Z. Ph. 23, 367) und van 't Hoff durch Ermittelung der Dampfdruckverminderung wässeriger Lösungen. Auf einige Einzelheiten der betreffenden Versuchsergebnisse wird noch weiter unten zurückzukommen sein.

Die noch wenig geklärten Ansichten über die Constitution des Rohrzuckers können erst später im Zusammenhange erörtert werden.

Die Synthese des Rohrzuckers ist bisher noch nicht ausgeführt. Nach Prinsen-Geerligs (Chz. 21, 767) lässt sich zwar Rohrzucker durch ein noch nicht genauer charakterisirtes Enzym aus Stärke gewinnen, nähere Angaben über diese Reaction fehlen jedoch, zudem ist die Constitution der Stärke selbst unbekannt. Ueber die Art, in der Rohrzucker, anlässlich gewisser Keimungsvorgänge, unter dem Einflusse von Enzymen, aus Stärke, Glykose, Mannose, Galaktose, Fruktose, u. s. f. gebildet, und z. B. im Schildchen keimender Datteln, keimender Gerste, und dergl. angehäuft wird (Grüss, C. 97b, 665; Bot. 20, 36), schwebt bisher gleichfalls noch völliges Dunkel.

Ob Trisaccharide, die in ihrem Molecül je eine Glykose- und Fruktose-Gruppe enthalten, unter Umständen, z. B. bei Einwirkung gewisser Enzyme, Saccharose abzuspalten vermögen, ist zweifelhaft; bei der Gentianose (s. diese) hält es Bourquelot (J. ph. VI, 16, 417) nicht für ausgeschlossen.

2. Physikalische Eigenschaften.

Krystalle. Der Rohrzucker krystallisirt im monoklinen Systeme, und bildet sehr schöne, flächenreiche, ringsum gleichmässig entwickelte Krystalle von gedrungenem Habitus, deren stets gleichbleibendes Auftreten zuerst Cäsalpinus (1519 bis 1603) in seinem Werke „De rebus metallicis“ (1596) erwähnt, wobei er es aber dahingestellt sein lässt, ob solche stets regelmässig wiederkehrende Gestalten für Zucker (und andere Substanzen) charakteristisch seien, oder nicht; näher untersucht

wurden diese Formen von HANKEL (P. 49, 495), WOLFF (J. pr. I, 28, 129), SCHAAF (Z. 33, 699), und WULFF (Z. 37, 917; 38, 228 und 1078; Kryst. 14, 552). Nach SCHAAF sind es folgende einfache Formen, die sich sowohl an den kleineren Rohrzucker-, als auch an den grösseren Kandis-Krystallen combinirt finden: Das Prisma ∞P (*p*), dessen Kantenwinkel im orthodiagonalen Hauptschnitte 101° 30′, im klinodiagonalen 78° 30′ betragen; als verticale Abstumpfung des spitzen Kantenwinkels tritt stets das Orthopinakoid $\infty P \infty$ (*a*) auf, so dass die Combination dieser beiden Formen eine sechsseitige Säule ergiebt, die nach oben und unten von der Basis $0P$ (*c*), der sich zumeist noch das positive Hemidoma $+P\overline{\infty}$ (*r*) zugesellt, begrenzt wird. Die beiden letzteren Flächen sind häufig im Gleichgewichte ausgebildet, so dass sie eine dachförmige Scheitelbegrenzung des Krystalles ergeben; an den Winkeln von 103° 16′ bezw. 115° 48′, die sie mit dem Orthopinakoide einschliessen, sind sie leicht zu unterscheiden. Häufig ist die Basis $0P$ (*c*) gegen das Hemidoma $+P\overline{\infty}$ (*r*) etwas vorherrschend ausgebildet, und zuweilen ist sie sogar allein vorhanden, und bedingt dann eine schräge Abstumpfung der oben erwähnten sechsseitigen Säule. In seltenen Fällen tritt als Abstumpfung der Combinationsecken des Prismas ∞P (*p*) mit der Basis $0P$ (*c*) auch das Klinodoma $P\overline{\infty}$ (*q*) auf, jedoch nicht vierflächig (wie bei holoëdrischer Ausbildung), sondern nur zweiflächig, und zwar allein am linken Pole der Symmetrieaxe, so dass also die Zuckerkrystalle hemimorph sind, und daher auch die entsprechenden pyroelektrischen Eigenschaften zeigen (s. unten). Auch die selten auftretenden Flächen der negativen Hemipyramide $-P$ erscheinen nur am linken Pole der Symmetrieaxe. In noch selteneren Fällen ist, als Abstumpfung der Combinationskanten des Orthopinakoides $\infty P \infty$ (*a*) mit der Basis $0P$ (*c*), das negative Hemidoma $-P\infty$ (*d*) vorhanden. Sehr häufig beobachtet man Zwillinge, wobei als Zwillingsebene das Orthopinakoid, und als Zwillingsaxe die Verticalaxe fungirt; in der Richtung der letzteren sind die Krystalle vorzugsweise in die Länge gezogen, und an einem der Pole dieser Axe aufgewachsen. Das Vorwalten des Orthopinakoides $\infty P \infty$ (*a*) verleiht ihnen einen tafelartigen Habitus; statt der Flächen $0P$ (*c*) und $+P\overline{\infty}$ (*r*) treten manchmal auch abgeleitete steilere Flächen der orthodiagonalen Reihe auf, die in Folge oscillatorischer Combination verschiedener solcher Formen, eine zur Combinationskante mit dem Orthopinakoide parallele Streifung bewirken können.

Wulff (Z. 37, 925) beobachtete, ausser diesen Flächen, am linken Pole der Symmetrieaxe, und zwar unten vorne und oben hinten, noch zwei solche der positiven Hemipyramide $+P$ (o'), und am rechten Pole, neben dem Klinodoma $P\bar{\infty}$ (q), vereinzelt auch $+P$ (o') und $-P$ (o). Obgleich also die nämlichen Flächen an beiden Polen auftreten können, so erscheinen die Pole doch ungleichwerthig (und daher die Krystalle hemimorph), indem erstens die Flächen am rechten Pole stets kleiner als am linken sind, zweitens aber am linken Pole vollkommen eben, glänzend, und gut spiegelnd, am rechten hingegen matt, und in die der benachbarten Hemipyramiden durch krummflächige Zwischentheile allmählich übergehend erscheinen. Das Bestreben, von ebenen Flächen begrenzt zu werden, kommt am linken Pole stets viel intensiver zum Ausdrucke als am rechten; dies zeigt sich u. a. besonders auffällig beim langsamen Ausheilen verletzter oder künstlich abgerundeter Krystalle in alkoholischen Lösungen, wobei am linken Pole, neben den obigen seltenen Flächen, auch noch die Endflächen b, und zwischen ∞P (p) und $-P$ (o) (als Abstumpfungsflächen der betreffenden Durchschnittskanten) die Flächen $\infty P2$ ($2p$) sichtbar werden, wie denn überhaupt gelegentlich derartiger Heilungsprocesse die flächenreichsten Krystalle zu entstehen pflegen; stets heilt der linke Pol zuerst, und bedeutend früher als am rechten bilden sich an ihm die Flächen wieder glatt, glänzend und eben aus.

Im Allgemeinen zeigen sich bei raschem Wachsthume der Zuckerkrystalle hauptsächlich die Flächen ∞P (p), $\infty P\infty$ (a), $0P$ (c), und $+P\bar{\infty}$ (r), bei langsamem Wachsthume $-P\bar{\infty}$ (d), $P\bar{\infty}$ (q), sowie $+P$ (o') am linken Pole, bei ausheilenden Abrundungen b, P (o), und $\infty P2$ ($2p$) am linken Pole, $+P$ (o'). $-P$ (o), und $P\bar{\infty}$ (q) am rechten Pole, endlich bei Zwillingen $2-P\infty$ (r). Grössere Kandiskrystalle enthalten meist im Inneren eine, den Flächen ∞P (p) parallele Doppelreihe von Lamellen, zuweilen auch noch eine zweite kleinere, am entgegengesetzten Ende des Krystalles; diese Lamellen werden nach innen zu immer kleiner, und schliessen zwischen sich mit Mutterlauge gefüllte Hohlräume ein, deren Inhalt eine Färbung der Krystalle bedingen kann.

Zwillinge entstehen, nach Wulff, beim Kandis in der Regel so, dass zwei Krystalle, deren linke Pole einander zu-, deren rechte einander abgewandt sind, an den Flächen $\infty P\infty$ (a) verwachsen, weshalb sich die Flächen $P\bar{\infty}$ (q), $+P$ (o'), und $-P$ (o)

nur an der Trennungsnaht zwischen den beiden Einzelindividuen zeigen. Je nachdem die Einzelkrystalle länglich sind oder nicht, ist die Form der Zwillinge breiter als hoch, also quadratisch, oder höher als breit, also länglich bis stengelig. Ist eines der Individuen sehr klein, und der grössere Krystall mit dem Ende, das den kleinen einschliesst, zwischen anderen Krystallen eingewachsen, so sind solche Zwillinge, da ihre Längsausdehnung in die Verticalrichtung fällt, von Einzelindividuen kaum zu unterscheiden, und hieraus erklärt sich die irrthümliche Angabe von WOLFF (a. a. O.), es gäbe zwei Modificationen von Einzelkrystallen. Da bei diesen letzteren die Richtung des Hauptwachsthumes die horizontale Axe ist, bei Zwillingen aber die verticale (so dass sie senkrecht zu jener der Einzelindividuen liegt), so treten bei ihnen auch die Abstumpfungen nicht zwischen $\infty P \infty$ (a) und ∞P (p) auf, sondern zwischen $+P\overline{\infty}$ (r) und $\infty P \infty$ (a), und die Richtung ihrer Lamellen verläuft parallel $+P\bar{\infty}$ (r), $-P\overline{\infty}$, und $0P$ (c), je nachdem die betreffenden Flächen an den Enden des Zwillings vorhanden sind; zuweilen sind auch gleichzeitig in den Krystallen selbst die Lamellen parallel ∞P (p), an den Ecken aber parallel den oben genannten Flächen entwickelt, und charakterisiren sich hierdurch als innere Discontinuitäten, die sich parallel nach einander aufreihen, wenn das Wachsthum eines Krystalles besonders intensiv nach einer Richtung erfolgt.

Ausser den bisher beschriebenen Zwillingen, deren Entstehung beim Kandis die Regel bildet, beobachtete WULFF (Z. 37, 932) zuweilen auch noch solche, bei denen die rechten Pole der Einzelkrystalle einander zugewandt waren, und daher die Flächen $P\overline{\infty}$ (q), $+P$ (o'), und $-P$ (o) als Abstumpfungen der äusseren Ecken auftraten, ferner solche, die an einem Ende normal ausgebildet waren, am anderen aber einspringende Winkel besassen, und bei compacter Form stets die Flächen $-P$ (o) und $P\overline{\infty}$ (q) am linken Pole aufwiesen. Durch Wiederholung der Zwillingsbildung, indem an einem mittleren Krystalle beiderseits Individuen anwachsen, die dann in paralleler Richtung liegen, entstehen manchmal auch Drillinge und Viellinge (WULFF, Kryst. 14, 558).

Sehr schöne, flächenreiche, allseitig ausgebildete Krystalle erhält man nach SCHULZE (B. 4, 802), und WULFF (Z. 38, 1078), durch Krystallisation des Zuckers aus gelatinösen Flüssigkeiten, die sich mittelst Apiin, Pektin, Gelatine, Kieselgallerte, u. s. f., leicht darstellen lassen; auch aus unreinen Lösungen nämlich können sich unter Umständen schöne Krystalle von beträchtlicher

Grösse abscheiden, doch sind die näheren Bedingungen hierfür noch wenig erforscht. Ein anderes Hülfsmittel zur Darstellung reiner, gleichmässig entwickelter Krystalle, ist das von WULFF (Z. 35, 899) entdeckte Verfahren der „Krystallisation in Bewegung", das auch für die Praxis der Zuckerindustrie von hervorragender Bedeutung geworden ist. Ein von WULFF ersonnener Apparat (N. Z. 40, 10) ermöglicht es auch, Zucker mit Hülfe dieser Methode im Grossen in Gestalt einzelner, freier, rundum gleichmässig ausgebildeter Krystalle („fadenfreier Kandis") von fast beliebiger Grösse, hohem Glanze, und besonderer Schönheit herzustellen.

Die Bewegung übt keinerlei Einfluss auf die Form der Krystalle aus, und ebenso wenig, mindestens bei reinen Lösungen, die Temperatur, und die Schnelligkeit der Bildung; letztere, über deren Abhängigkeit von gewissen physikalischen Verhältnissen PICKHARDT (Z. Ph. 42, 17) einige Angaben machte, soll nach STOLLE (Z. 53, 330) durch Belichtung gesteigert werden, und zwar in wachsendem Grade durch rothes, rothgelbes, und blaues Licht. Bei 100° und bei strenger Kälte gezogene Krystalle besitzen genau den nämlichen Habitus (WULFF, Kryst. 14, 555; Z. 37, 932 und 38, 1082), und entgegengesetzte Annahmen von SCHAAF (Z. 33, 703) und MAUMENÉ sind irrthümlich; Letzterer schloss aus der Eigenschaft klarer Kandiskrystalle, sich, beim vorsichtigen Abschaben oder Lösen der äussersten Schichte, unter Bildung zahlreicher Querrisse zu trüben, auf das Vorhandensein beträchtlicher innerer Spannungen, und erklärte diese aus der bedeutenden Contraction, und aus Abweichungen des Axenverhältnisses der ursprünglich in heisser Lösung abgeschiedenen Krystalle. In der That sind aber, nach WULFF, solche Abweichungen niemals nachweisbar; ebenso wenig ist, wie POISSON zeigte (Bl. Ass. 3, 186), die Angabe MAUMENÉ's gerechtfertigt, dass Rohrzucker aus Zuckerrohr, Zuckerrüben, und Zuckerhirse, zuweilen Krystalle von nicht übereinstimmendem Baue liefere, vielmehr sind die Axenverhältnisse bei Krystallen jeglicher Herkunft genau die nämlichen, vorausgesetzt, dass der Zucker stets vollkommen rein war.

Was die Regelmässigkeit des Wachsthumes anbelangt, so ist sie nach WULFF (Kryst. 30, 309) am grössten, wenn die Lösungen nur schwach übersättigt sind, denn andernfalls werden die Concentrations-Strömungen, die zum Wachsen der Krystalle nöthig sind, zu intensiv, suchen die Krystalle abzurunden, stören ihre gleichmässige Ausbildung, und täuschen hierdurch auch das Vor-

liegen abweichender Formen vor, obwohl es sich in derlei Fällen gar nicht um solche handeln kann.

Sehr erhebliche Veränderungen im Habitus der Krystalle können bei deren Bildung aus Lösungen entstehen, die gewisse Nichtzuckerstoffe enthalten; schon oben wurde erwähnt, dass die aus Pflanzensäften abgeschiedenen Rohrzucker-Krystalle anfangs oft ein ganz abnormes Aeussere zeigen (SCHULZE, H. 27, 275), und das Nämliche gilt nach HORSIN-DÉON auch für Krystalle, die aus Zink-haltigen Lösungen gewonnen wurden (Bl. Ass. 19, 651). Am längsten und besten bekannt ist aber der Einfluss der Raffinose oder Melitriose (s. diese), weil auch schon geringere Mengen dieser Zuckerart, die sich namentlich bei gewissen Verfahren der Melassenentzuckerung in den Säften anhäuft, auffällige Krystallbildungen bedingen können (TOLLENS, Z. 35, 31; LIPPMANN, Z. 35, 257). Letztere sind jedoch keineswegs ein untrügliches Kennzeichen der Anwesenheit von Raffinose, denn einerseits finden sich Zucker, die bei 4 bis 5 Proc. Raffinosegehalt noch ganz normale Formen aufweisen (HERZFELD, Z. 39, 661), andererseits entstehen abnorme Krystalle auch in Abwesenheit von Raffinose, unter dem Einflusse organischer Stoffe, z. B. der Ueberhitzungsproducte des Rohrzuckers und gewisser organischer Calciumsalze (LIPPMANN, Z. 33, 652 und 41, 520; WOLF, Ö. 17, 276; SACHS, Z. 41, 534; AULARD und BAUDRY, Bl. Ass. 8, 656; HERZFELD, Z. 42, 169). Durch Umkrystallisiren solcher abnormer Zucker erhält man wieder gewöhnliche Krystalle, da die nunmehr in der Lösung vorhandenen Mengen fremder Stoffe in der Regel nicht mehr ausreichen, um einen merklichen Einfluss auszuüben (LIPPMANN, Z. 33, 652).

In krystallographischer Hinsicht geht aus den Untersuchungen von TENNE (Z. 31, 774), SCHAAF (Z. 33, 701), und WULFF (Z. 37, 945) hervor, dass die sogenannten „abnormen Zucker“ im wesentlichen keine anderen Flächen aufweisen als die normalen, wohl aber in deren Anordnung und Ausbildung weitgehende Differenzen zeigen; diese bedingen den eigenthümlichen Habitus, z. B. das Auftreten von büschelförmigen oder strahligen Aggregaten säulenförmiger, zugespitzter, oft 25 bis 30 mm langer Stengel und Nadeln, von flachen, sehr scharfkantigen Blättern oder Tafeln, von eigenthümlich abgerundeten Krystalltheilen, und von einspringenden Kanten, die dem compacten Baue des gewöhnlichen Zuckers ganz fremd sind. Die Krystalle sind zumeist in der Richtung der Symmetrieaxen stark in die Länge gezogen, und

die so entstehende vierseitige Säule wird durch das (beim reinen Zucker niemals vorherrschende) Orthopinakoid $\infty P \infty$ (a) und das Hemidoma $+P\overline{\infty}$ (r) begrenzt, die einen Winkel von 64° 12′ bezw. 115° 48′ einschliessen; das Prisma ∞ P (p) tritt nur untergeordnet als dachförmige Begrenzung der vierseitigen Säule auf, die (beim reinen Zucker stark entwickelte) Basis $0P$ (c) ist nur ausnahmsweise vorhanden, und zwar als schräge Abstumpfung der durch $\infty P \infty$ (a) und $+P\overline{\infty}$ (r) gebildeten Prismenkanten, und das Klinodoma $P\overline{\infty}$ (q), zuweilen auch die Hemipyramide $-P$, finden sich an einem oder auch an beiden Polen der Symmetrieaxe. Grössere Krystalle erscheinen, durch Vorherrschen des Orthopinakoides, oft tafelartig, und aufgewachsen sind die Krystalle, wenn überhaupt, mit dem rechten Pole der Symmetrieaxe. Der rechte Pol, an dessen Ende die Krystalle vorwiegend verlängert sind, zeigt auch bei neugebildeten, isolirten Krystallen niemals ebene Begrenzungen, sondern bedingt eine keilförmige Verschmälerung des Krystalles, weist häufig starke Abrundung, zuweilen aber auch eine völlig krummflächige Entwickelung auf, und wächst bei Neubildungen stets schneller als der linke, jedoch nicht einheitlich, sondern als Bündel paralleler länglicher Krystallfasern; der linke Pol dagegen ist ebenflächig, wird oben und unten von scharfen, oft etwas gekrümmten Kanten begrenzt, rundet seine Ecken niemals ab, sondern lässt sie scharf nadelig vorspringen, wächst bei Neubildungen langsamer, aber compact, und besitzt unter Umständen eine abweichende Zusammensetzung und Löslichkeit. Während nämlich nach Wulff (Z. 37, 917, 38, 228) bei reinen Zuckerlösungen die Temperatur ohne Einfluss auf die Krystallgestalt ist, vermag sie diese bei unreinen, insbesondere bei Raffinose-haltigen, erheblich zu modificiren. Bei 70° C. und darüber entstehen nadelige und strahlige Gebilde, die die Raffinose vorwiegend am linken Pole eingelagert enthalten, der hierdurch schwerer löslich wird; unterhalb 60° C. krystallisiren keilförmige und stengelige Gestalten, die sich gleichmässig lösen, und Raffinose gar nicht, oder nur in geringer Menge und in gleichförmiger Vertheilung führen; endlich entwickeln sich noch, unter ungenügend erforschten Umständen kleine, stark Raffinose-haltige, besonders schwer lösliche, ganz abweichend gebaute Krystalle von rhomboidischem Habitus, die nur die Flächen $\infty P \infty$ (a), ∞P (d), und $2+P\overline{\infty}$ (r) aufweisen.

An manchen grossen und gut ausgebildeten Raffinose-haltigen Zuckerkrystallen tritt nach Wulff (Z. 38, 1081; Kryst. 14, 556)

das Klinodoma $P\overline{\infty}$ (q) mit nur einer Fläche auf, aber auch wo beide vorhanden sind, darf man nicht, wie SCHAAF (a. a. O.) dies that, die betreffenden Krystalle für holoëdrisch erklären. Die beiden Flächen $P\infty$ (q) sind nämlich nicht gleichwerthig, und es zeigt sich hierin eine neue Verschiedenheit im Verhalten der beiden Pole, der gemäss der Zucker als monoklin-tetartoëdrisch angesehen werden muss; die Tetartoëdrie zeigt sich, wie bei vielen anderen Stoffen, nur an Krystallen, die sich aus unreinen Lösungen abscheiden, und geht verloren, sobald diese in reiner Zuckerlösung weiter wachsen, wobei sich schon binnen einer Stunde auch die zweite Fläche $P\overline{\infty}$ (q) entwickelt. Sehr charakteristisch tritt die Tetartoëdrie oft an Raffinose-haltigen Zwillingen hervor, die meistens die (an den Einzelkrystallen fehlende) Basisfläche $0P$ (c) zeigen, sich die flächenarmen rechten Pole zuwenden, und in der Regel flache, achteckige, oder, falls $0P$ (c) stark entwickelt ist, sechseckige Platten, zuweilen aber, wenn das eine Individuum besonders klein ist, einseitig zugespitzte Gebilde darstellen; beim Vorhandensein nur einer Fläche $P\overline{\infty}$ (q) können dann gewisse, sonst ganz gleichwerthige Flächen, in verschiedenen Lagen auftreten, und hierdurch eigenthümliche, sonst niemals zu beobachtende Zwillingsgestaltungen bedingen. — Ueber die Deutung der betreffenden Flächen sind jedoch nicht alle Forscher einig; manche unter ihnen, z. B. SCHÖNFLIES, bezweifeln noch das Vorkommen der Tetartoëdrie im monoklinen Systeme, Andere sind sogar geneigt, den Zucker für triklin-hemimorph zu erklären.

Aehnliche Einflüsse wie die Raffinose übt nach WULFF (Z. 38, 228) auch der Traubenzucker aus; ist in Rohrzuckerlösungen nur wenig Glykose vorhanden, so entstehen Krystalle von im Ganzen normaler Gestalt, jedoch mit einem unregelmässig und flächenarm entwickelten Pole, ist aber viel Glykose vorhanden, so scheiden sich an beiden Polen gleichmässig ausgebildete, jedoch entschieden tafelförmige, flache Krystalle aus. Dass die gegenseitige Beeinflussung bei der Krystallisation eine relativ geringe ist, und dass in gemischten Lösungen beide Zuckerarten gleichzeitig nebeneinander auskrystallisiren, erklärt WULFF daraus, dass der Traubenzucker, den er sich in der Lösung in amorphem Zustande enthalten denkt, mit Wasser Gemische von viel geringerer Beständigkeit ergiebt, als der Rohrzucker; die Raffinose z. B. verhält sich aber gerade umgekehrt, und daher scheiden sich aus gemischten Lösungen, bei constanter Temperatur, niemals getrennte

Krystalle beider Zuckerarten zugleich ab, sondern es entstehen **Mischkrystalle**, die Rohrzucker und Raffinose enthalten, und nur in solchen gemischten Lösungen weiter wachsen, während sich weder reine Rohzuckerkrystalle in reinen Raffinoselösungen weiter entwickeln, noch reine Raffinosekrystalle in reinen Rohrzuckerlösungen. Dass solche Mischkrystalle nur die dem Rohrzucker zukommenden Formen, wenn auch in abweichender Entwickelung, aufweisen, kann man, nach den Theorien von LEHMANN (Z. Ph. 1, 17) und KÜSTER (Z. Ph. 8, 600), durch die formgestaltende Kraft und die grössere Krystallisationstendenz des hierin überwiegenden Bestandtheiles erklären; diese bewirken es, wie auch RETGERS ausführt (Z. Ph. 10, 545), dass ein solcher Stoff selbst auf die Molecüle eines chemisch und krystallographisch ganz verschiedenen einen richtenden Einfluss auszuüben vermag, und so die eigenthümliche Lagerung der Flächen an der neu ausgeschiedenen Substanz bedingt. Auch wird insbesondere das Zusammenkrystallisiren des Rohrzuckers mit der Krystallwasserhaltigen Raffinose verständlicher, wenn man mit SOHNCKE (Kryst. 13, 503) annimmt, dass die Molecüle des Krystallwassers nicht chemisch gebunden, sondern nur in Folge krystallographischer Verhältnisse, und zwar in festem Zustande, eingelagert sind.

Der Einfluss, den die Gegenwart grösserer Mengen Invertzuckers auf die Krystallisation des Rohrzuckers ausübt, ist bisher nicht näher untersucht; kleinere Mengen, wie sie z. B. in Kandisfüllmassen häufig vorkommen, gehen theilweise mit in die Krystalle über, vertheilen sich jedoch nicht gleichmässig, sondern sind hauptsächlich in der, die weiter oben erwähnten Lamellen ausfüllenden Mutterlauge enthalten (LIPPMANN, Chz. 22, 659).

Abgesehen von etwaigen chemischen Einflüssen, die sich ziffernmässig darstellen lassen, üben die Nichtzucker-Substanzen auch physikalische Einflüsse auf die Krystallisation des Zuckers aus, die in wechselnder Abhängigkeit von den Massenverhältnissen, Löslichkeiten, Temperaturen, Concentrationen, Doppelsalz-Bildungen u. s. f. steht (WULFF, Z. 38, 226). Ueber das Wesen der Beeinflussung von Form, Structur, Härte, Grösse, und Reinheit der Krystalle durch fremde Stoffe, lässt sich jedoch nach RETGERS (Z. Ph. 9, 267 und 20, 531) nur sehr Weniges vermuthen. Formveränderungen, in Folge abweichender Wachsthumsgeschwindigkeit einzelner Krystallflächen, mögen auf veränderter Capillaranziehung zwischen letzteren und der Lösung beruhen; auch scheinen manche gelöste Stoffe, durch Veränderung der Oberflächenspannung, die

Entstehung bestimmter Flächen zu begünstigen, und scheiden sich dann auch vorwiegend an diesen aus (BERENT, Kryst. 26, 529). Die Grösse der Krystalle hat für jede Substanz ein gewisses Maximum, das vermuthlich von den im Inneren, und namentlich von den an der Oberfläche herrschenden Spannungszuständen abhängt. Auf die Reinheit hat das Lösungsvermögen für Luft Einfluss, weil diese sich später in Bläschen ausscheidet, die die Strömung der Mutterlauge hindern oder ablenken, und die Entstehung von Mutterlaugen-Einschlüssen begünstigen; wichtig ist auch die Reaction der Lösung, und zwar ist schwach saure oder alkalische Reaction vortheilhafter als neutrale, so dass man möglichst schöne, grosse, und klare Krystalle im allgemeinen am schwierigsten aus rein wässeriger Lösung erhalten wird.

Krystallisirter Rohrzucker gehört zu den wenigen Substanzen, die Farbstoffe in sich aufnehmen, z. B. Farbholzextracte (SENARMONT), oder Congoroth (AMBRONN, Bot. 7, 113), und hierdurch pleochroitische Krystalle liefern; auch der braune und schwarze Kandis zeigt in Dünnschliffen den Farbstoff stellenweise dilut vertheilt (RETGERS, Z. Ph. 14, 38). Andere fein suspendirte Fremdstoffe, z. B. verdünnte flüssige Tusche, werden hingegen von Zuckerkrystallen deutlich abgestossen (LEHMANN, Z. Ph. 14, 159); unter dem Einflusse elektrischer Ströme findet mit Tusche, Congoroth, und anderen Farbstoffen, eine eigenthümliche Bildung sogenannter Höfe statt (LEHMANN, Z. Ph. 14, 301). Auf die Krystallisation von Schmelzflüssen übt Zuckerzusatz nach TAMMANN (Z. Ph. 25, 455) häufig verzögernde oder selbst hindernde Wirkungen aus.

Wohl ausgebildete normale Zuckerkrystalle zeigen lebhaften Glanz und vollkommene Durchsichtigkeit, sind Krystallwasser-frei und an trockener Luft dauernd beständig, und wirken auf das polarisirte Licht nicht ein (BIOT, Mém. 13, 39 und 126), lassen vielmehr auch in der Richtung der optischen Axe nur gewöhnliche Doppelbrechung erkennen (QUINCKE); für die Vermuthung DEGENER's (D. Z. 21, 1817), dass circulare Doppelbrechung zwar vorhanden, jedoch von der viel stärkeren gewöhnlichen verdeckt sei, und daher erst hervortreten könne, wenn letztere verschwinde (z. B. beim Auflösen), liegen keinerlei Beweise vor. Nach NODOT (1875) ist deutlich conische Refraction erkennbar. Röntgen-Strahlen werden, auch in erheblicher Masse, unverändert durchgelassen (WIECHMANN, S. C. 28, 364), die Polarisationsebene gewisser sie begleitender, geradlinig polarisirter Strahlen wird aber gedreht

(BLONDLOT, Chz. 27, 352). Krystallisirter Zucker ist nicht hygroskopisch; der in Form sehr feinen Pulvers, z. B. durch Fällung mit Alkohol abgeschiedene, nimmt aber nach PLATO (Z. 50, 1081) in mit Wasserdampf gesättigter Luft bis 1 Proc. Wasser auf; in Luft mittleren Feuchtigkeitsgrades giebt er dieses grösstentheils schon bei gewöhnlicher Temperatur, und rasch und vollständig bei 90° wieder ab.

Das Axenverhältniss der Zuckerkrystalle ist nach WULFF $a:b:c = 1{,}2595:1:0{,}8782$, und der Axenwinkel $\beta = 103^0\ 30'$; für den spitzen Axenwinkel giebt SCHAAF $\beta = 76^0\ 44'$ an. Die drei Haupt-Brechungscoëfficienten und die Winkel der optischen Axen betragen nach CALDERON (C. r. 83, 393):

	α	β	γ	2 V.
Li . . .	1,5379	1,5638	1,5963	47° 56′
Na . . .	1,5397	1,5667	1,5716	48° 00′
Tl . . .	1,5422	1,5685	1,5734	48° 08′.

Die Dispersion der Mittellinie ist fast Null, und die der optischen Axen sehr gering; genauere Werthe dieser Grössen bestimmte DUFET (Kryst. 14, 633). BECKE (Min. Mitth. 1877, 261) fand, für Natriumlicht, den Winkel der Krystallaxe c gegen die kleinste optische Axe = 23° 23′, und als Coëfficienten bei 21°:

	α	β	γ	2 V.
Roth . . .	1,5351	1,5630	1,5679	47° 42′ 30″
Gelb . . .	1,5371	1,5656	1,5705	47° 48′ 20″
Grün . . .	1,5404	1,5687	1,5735	47° 57′ 56″,

ferner die Dispersion der Mittellinie am stumpfen Winkel, zwischen Roth und Grün zu 8′, die am spitzen Winkel zu 3,5′. KOHLRAUSCH (P. II, 4, 1) beobachtete für Natriumlicht, bei 24° C., die Brechungsindices α, β, γ = 1,5362, 1,5643, 1,5698, und den scheinbaren Axenwinkel 78,5°. — Die Richtung der (sehr vollkommenen) Spaltbarkeit ist parallel der Fläche $\infty P \infty$ (p), und ihr entsprechend liegen auch die von EXNER bestimmten Härtecurven der Krystalle; beim Aetzen mit Wasser entstehen nach BAUMHAUER (P. 151, 510) sehr charakteristische Aetzfiguren, auf dem rechten Sphenoide dreiseitige, auf dem linken vierseitige.

Beim Zerschlagen, Zerdrücken, Zerreiben, oder Zerbrechen, und zwar selbst wenn dieses unter Wasser geschieht (VIREY, J. ph. 12, 645), strahlen die Zuckerkrystalle ein intensives, weissliches bis bläuliches Licht aus, das bereits von BACON VON VERULAM, OTTO VON GUERICKE, CYRANO DE BERGERAC, den Mitgliedern der Academia del Cimento, und Anderen wahrgenommen,

und von HEINRICH (1811) als „Trennungslicht in Folge aufgehobener Cohäsion“ bezeichnet wurde; eine sichere Erklärung für sein Auftreten fehlt noch (KRAFFT, B. 21, 2265). Vielleicht hängt diese, von TSCHUGAJEFF (Z. ang. 1901, 84; B. 34, 1823) als „Triboluminescenz“ bei zahlreichen Stoffen (wenn auch meist nur in schwachem Maasse) beobachtete Lichtausstrahlung, mit einer „oscillirenden Veränderung der molecularen Structur, etwa unter Umwandlung in eine isomere Form“ zusammen (ARMSTRONG und LOWRY, S. 72, 258), und speciell beim Zucker mit dem Uebergange der krystallisirten Modification in die amorphe (ROLOFF, Z. Ph. 26, 351); letztere zeigt auch nach BECQUEREL im Sonnen- und im elektrischen Lichte weit kräftigere Phosphorescenz, besonders bei sehr tiefen Temperaturen (DEWAR, N. 84, 49), ist nach WIECHMANN (S. C. 28, 364) durchlässiger für Röntgen-Strahlen, und lässt sich nach SCHWARZ durch Radium-Strahlen leicht zur Phosphorescenz anregen. Da man aber nach VOLTA („Opere“ I, 2, 259) die von Zuckerkrystallen abgeschlagenen, abgeschabten, oder abgefeilten Theilchen bei der Prüfung mittelst des Elektroskopes stark elektrisch findet, vermuthen THOMPSON und BURKE (D. Z. 23, 1458), dass das sog. Trennungslicht vielleicht mit dem pyroelektrischen Verhalten des Rohrzuckers in engerem Zusammenhange stehe.

Wie viele Krystalle, die eine ausgezeichnete polare Symmetrieaxe besitzen, sind nämlich auch die des Rohrzuckers leicht pyroelektrisch erregbar, und zwar schon durch gleichförmiges Erwärmen oder Abkühlen des ganzen Krystalles (WULFF, Kryst. 18, 187). Nach HANKEL (P. I, 49, 495) und SCHAAF (Z. 33, 700) wird hierbei der linke Pol der Symmetrieaxe, an dem die hemimorphen Flächen des Klinodomas auftreten, negativ, der rechte Pol positiv elektrisch, und beim Erkalten wechselt die Elektricität der beiden Axenpole. Aber auch Krystalle, an deren linkem Pole die charakteristischen kleinen Flächen gänzlich fehlen, oder die diese Flächen an beiden Polen aufweisen (und von SCHAAF irrthümlich für holoëdrisch erklärt wurden), sind nach WULFF (Z. 37, 926) pyroelektrisch, was sich nach KUNDT's Methode leicht nachweisen lässt: Man erwärmt die Krystalle vorsichtig auf 50 bis 60°, nimmt sie schnell aus dem warmen Luftbade, so dass sie völlig trocken sind, und bestäubt sie mittelst eines feinen Musselingewebes mit einem Pulver aus Schwefel- und Mennige-Staub, wobei, wenn man vorsichtig abklopft, der Schwefel am linken, die Mennige am rechten Pole haften bleibt; bei Zwillingen

wird fast allein die Mennige festgehalten, und Schwefel nur da, wo an der Zwillingsnaht ein Individuum stark über das andere hervorragt. Zerbricht man Zwillinge jener Art, bei denen die gleichen Krystallpole der Individuen einander zugewandt sind, so verhalten sich die Bruchstücke unmittelbar wie hemimorphe, bipolare Individuen (WULFF, Kryst. 18, 187).

Da die Zuckerkrystalle beim Erwärmen am flächenreichen (linken) Pole negativ elektrisch werden, ebenso wie die Weinsäurekrystalle, so spricht dies nach WULFF (Z. 38, 1081) dafür, dass eigentlich nicht $0P$ (c), sondern $+P\bar{\infty}$ (r) als Basis anzusehen, und das Axensystem so zu legen wäre, dass der bisher rechte Pol als der linke erschiene, wodurch dann die Zuckerkrystalle denen der Weinsäure völlig analog würden.

Auch beim Zusammenpressen von Zuckerkrystallen in der Richtung der unsymmetrischen Axen treten an deren Enden ungleichnamige Elektricitäten auf, die beim Nachlassen des Druckes den entgegengesetzten Platz machen (HANKEL, P. II, 13, 640; CURIE, C. r. 91, 294).

Krystallisirter Zucker leitet strömende Elektricität so gut wie gar nicht, und Erhöhung der Temperatur, selbst wenn sie bis zum Schmelzen geht, bringt hierin keine Veränderung hervor (FARADAY); für die Wirkung des activen elektrischen Funkens fand ihn jedoch HERTZ ziemlich durchlässig. Durch elektrische Schwingungen von grosser Schnelligkeit werden compacte Krystalle kaum verändert, fein gepulverte aber bis zu einem gewissen, hauptsächlich von der Spannung abhängigen Grade zersetzt (HEMPTINNE, Z. Ph. 22, 372). Die Dielektricitäts-Constante K beträgt bei 15° für festen krystallisirten Zucker 4,13, für gepulverten 4,19; sie lässt sich annähernd aus der Formel

$$K = \frac{D}{M}\,(a_1 K_1 + a_2 K_2 + \cdots)$$

berechnen, in der D die Dichte, M das Moleculargewicht, a_1 a_2 .... die Anzahl der Atome oder Atomgruppen der nämlichen Art im Molecüle, und K_1 K_2 .... deren Dielektricitätsconstanten bedeuten (THWING, Z. Ph. 14, 292). Dass Zuckerlösungen eine vielfach grössere Dielektricitätsconstante besitzen (s. unten), scheint nach BRÜHL (Z. Ph. 18, 517) darauf hinzudeuten, dass Zucker in festem Zustande Molecular-Aggregate ganz besonderer Natur bilde.

Wärme leitet der Zucker nach MELLONI (P. I, 38, 39) eben-

falls sehr schlecht, und ist, mit Ausnahme des Eises, der wenigst diathermane aller untersuchten Körper; von der mit 100 bezeichneten, direct ausgestrahlten Wärmemenge der LOCATELLI-schen Lampe, des glühenden Platins, des Kupfers bei 390°, und des LESLIE'schen Kupferwürfels bei 100°, lässt z. B. eine Steinsalzplatte von 2,6 mm Dicke je 92 Proc. hindurch, eine ebensolche Zuckerplatte aber bei Anwendung der erstbezeichneten Wärmequelle 8 Proc., bei der aller übrigen gar nichts. Dagegen besitzt der Zucker ein beträchtliches Absorptionsvermögen für Wärmestrahlen; in den dunkeln Brennpunkt einer elektrischen Lampe gebracht, wird er nach TYNDALL rasch geschmolzen und verbrannt, während sich unter gleichen Umständen Salz kaum merklich erwärmt.

Beim Pulvern oder Mahlen von Zuckerkrystallen soll, nach LAPLACE, der Zucker durch die Erwärmung theilweise in Dextrin umgewandelt, nach DUBRUNFAUT (A. ch. III, 21, 169) durch die mechanische Erschütterung theilweise invertirt werden; MONIER und PELLET fanden dies nicht bestätigt, wohl aber YVON (J. ph. VI, 16, 97) und WASILIEFF (Z. 52, 971). Durch Comprimiren trockenen oder befeuchteten Zuckerpulvers gelingt es selbst bei 10000 Atmosphären Druck nicht, wieder eine zusammenhängende, klare, durchsichtige Masse zu erhalten, vielmehr entsteht nur ein opakes, gesintertes Product (TOLLENS, B. 17, 664), oder beim Herauspressen durch eine enge Oeffnung ein staubiges Pulver (DEWAR, N. 69, 307).

Erhitzt man den krystallisirten Rohrzucker, so schmilzt er nach BERZELIUS (P. 47, 321) bei 160 bis 161°, nach GÉLIS (Z. 9, 416) bei 160 bis 165°, nach TAMMANN (Z. Ph. 28, 17) und PLATO (Z. 50, 1012) bei 160°, und geht in den amorphen Zustand über (s. unten); beim Erhitzen im capillaren Rohre findet nach TAMMANN schon bei 108,6° Erweichung statt. PÉLIGOT gab als Schmelzpunkt des Zuckers 180° an (A. ch. III, 67, 113), was vielfach als irrthümlich angesehen wurde; neuerdings zeigte jedoch GRAF (Z. ang. 1901, 1077), dass der nämliche reine Zucker, aus Alkohol krystallisirt bei 179 bis 180°, und aus Methylalkohol krystallisirt bei 169 bis 170° schmilzt, und dass ersterer, aus Methylalkohol umkrystallisirt, ebenfalls den Schmelzpunkt 170° annimmt; diese Verhältnisse bedürfen weiterer Erforschung.

Specifisches Gewicht. Für das specifische Gewicht des festen Zuckers haben verschiedene Forscher auffällig differirende Zahlen erhalten, wohl in Folge unzureichender Reinheit und

Trockenheit des Zuckers, insbesondere des von manchen Chemikern bevorzugten Kandiszuckers, der, weil auch die scheinbar schönsten Krystalle fast stets Mutterlaugen-Einschlüsse enthalten, ein Material von so gut wie uncontrolirbarer Beschaffenheit darstellt:

Virey	1,6330	Joule u. Playfair	1,5930 bei 4°
Dubrunfaut . . .	1 6300	Matthiessen . . .	1,59144 bei 19°
Walkhoff . . .	1,6230	Marignac	1,5900
Brisson	1,6065	Pionchon	1,5900
Fahrenheit . . .	1,6060	Biot	1,5893 bei 13°
Pelouze	1,6000	Schröder	1,5880
Maumené	1,5951 bei 15°	Boedeker	1,5833
Péligot	1,5943	Leplay	1,5820
Filhol	1,5930	Kopp	1,5800 bei 15°

Mit der von Kopp angegebenen Zahl stimmt auch die von Gerlach (Z. 13, 283) mit grosser Genauigkeit berechnete; er fand das specifische Gewicht des krystallisirten Zuckers gegen Wasser von 17,5° 1,580468, oder auf den luftleeren Raum bezogen, und mit Berücksichtigung der cubischen Ausdehnung, die nach Joule und Playfair (S. 1, 121) zwischen 0 bis 100° für je 1° C. 0,0001116 beträgt, 1.5813. Die Bestimmungen von Plato und seinen Mitarbeitern Domke und Harting (Z. 50, 982) ergeben, als specifisches Gewicht des nachweislich chemisch-reinen krystallisirten Zuckers bei 15°, gegen Wasser von 15 bezw. 4°, $sp\ \frac{15^\circ}{15^\circ} = 1,5892$ und $sp\ \frac{15^\circ}{4^\circ} = 1,5879$. Die Bildung der Krystalle bei verschiedenen Temperaturen bedingt nach Weber (D. Z. 21, 1821) keine Veränderung des specifischen Gewichtes; Krystalle, abgeschieden aus bei 100° gesättigter Lösung bei 50 bis 60°, aus der Mutterlauge dieser Krystalle bei 17,5°, und aus bei 30° gesättigter Lösung bei 17,5°, zeigten $sp\ \frac{21,7^\circ}{4^\circ} = 1,5810$, 1,5857 und 1,5849, wobei jedoch die dritte Decimale nicht mehr als sicher anzusehen war.

Das specifische Gewicht des reinen gepulverten Zuckers ist nach Kopp 1,6100; Schroeder fand es von dem des krystallisirten Zuckers nicht verschieden. Plato (a. a. O.) ermittelte für nachweislich chemisch-reines krystallinisch-körniges Zuckerpulver $sp\ \frac{15^\circ}{15^\circ} = 1,591\,03 \pm 0,0001$ und $sp\ \frac{15^\circ}{4^\circ} = 1,589\,65 \pm 0,0001$.

Die theoretische Dichte des in wässeriger Lösung flüssig ge-

dachten Zuckers ist **nicht** dieselbe wie die des **festen** Zuckers, weil beim Auflösen Volumveränderungen stattfinden; bei 17,5° C. beträgt sie nach BRIX (Z. 4, 304) 1,557 85, nach GERLACH (a. a. O.) 1,560 86, bei 15° C. nach SCHEIBLER, den entsprechend umgerechneten Werthen GERLACH's gemäss, 1,561 65 (N. Z. 25, 37), und nach WINDISCH 1,556 26 (s. dessen „Tafel", Berlin 1896), und für $sp\,\frac{15^0}{15^0}$ und $sp\,\frac{15_0}{4^0}$ fand PLATO 1,556 26 und 1,5549. PLATO macht aber darauf aufmerksam, dass alle diese Werthe, weil directe Bestimmungen an Zuckerlösungen oberhalb 70 Proc. Zuckergehalt schon sehr schwierig, und oberhalb 76 Proc. ganz unmöglich sind, auf weitgehenden Interpolationen beruhen, und daher keineswegs für genau gelten können. Nach DÉMICHEL (Bl. Ass. 19, 287) variiren die Resultate auch stark mit der Concentration der untersuchten Lösungen, und betragen nach ihm für 2,6 bis 150 g Zucker im Liter 1,625 bis 1,630, und für 200 bis 1030 g im Liter 1,625 bis 1,590; dies weist darauf hin, dass es ohne Berücksichtigung der Contraction (s. unten) unmöglich ist, die sehr verwickelten Vorgänge beim Auflösen richtig zu deuten.

Ueber die **specifischen Gewichte von Zucker-Lösungen** liegen eine grosse Anzahl von Bestimmungen vor. BALLING fand bei seinen 1835 begonnenen Fundamental-Versuchen, bei 17,5° C., wenn *p* die Gewichtsprocente Zucker und *sp* das specifische Gewicht bezeichnet:

p	*sp*	*p*	*sp*	*p*	*sp*	*p*	*sp*
1	1,0040	20	1,0832	40	1,1794	60	1,2900
5	1,0200	25	1,1089	45	1,2057	65	1,3199
10	1,0404	30	1,1295	50	1,2329	70	1,3507
15	1,0614	35	1,1540	55	1,2610	75	1,3824

Ferner wurden als grundlegende Werthe bestimmt:

	p	*sp*
CHANCEL bei 0°	10	1,041 3
	15	1,063 0
	20	1,085 4
	25	1,108 6
POHL bei 10°	10	1,040 5
	20	1,083 8

	p	sp
BALLING bei 15°	10	1,040 1
	20	1,083 2
STEINHEIL bei 15°	10	1,040 3
	20	1,083 2
CHANCEL bei 15°	10	1,039 85
	20	1,083 13
GRAHAM, HOFMANN und REDWOOD bei 17,5°	10	1,040 13
	20	1,083 25
HORN bei 17,5°	10	1,039 97
	20	1,083 08
	30	1,129 38
OBERMEYER bei 22,3°	10	1,038 12
	20	1,080 34
	30	1,126 39

Aus den grösseren Tabellen, deren erste DUBRUNFAUT 1825 veröffentlichte, seien im Nachstehenden nur einige Hauptwerthe wiedergegeben:

p	A	B	C	D	E	F	G	H
10	1,036	1,039	1,0367	1,0398	1,0382	1,0379	1,038	1,039
20	1,075	1,083	1,0830	1,0828	1,0765	1,0798	1,074	1,081
30	1,110	1,114	1,1293	1,1292	1,1145	1,1252	1,116	1,131
40	1,148	1,153	1,1781	1,1786	1,1522	1,1746	1,157	1,182
50	1,184	1,190	1,2322	1,2308	1,1889	1,2286	1,193	1,235
60	1,221	1,229	1,2882	1,2875	1,2253	1,2878	1,229	1,287
70	1,257	1,267	1,3430	—	1,2613	1,3529	1,267	1,347
80	1,293	1,306	—	—	1,2974	—	1,303	1,412
90	—	—	—	—	1,3336	—	—	—

Es rühren her: *A* von DUBRUNFAUT (für $t = 0$ bis 10^0), *B* von PELLET ($t = 4^0$), *C* von NIEMANN ($t = 14^0$), *D* von KEYR, *E* von BARBET, *F* von MAUMENÉ, *G* von VIVIEN, *H* von DUPONT (letztere fünf für $t = 15^0$); die gefundenen Zahlen differiren, wie man sieht, häufig bedeutend.

Genaue ausführliche Tafeln für $t = 17,5^0$ C. verfassten BALLING, BRIX (Z. 4, 304), GERLACH (Z. 13, 283 und 20, 706), MATEGCZEK (Z. 15, 586 und 24, 827), und SCHEIBLER (Z. 27, 32); da diese in Zeitschriften und Handbüchern allgemein verbreitet sind, seien hier ebenfalls nur einige Grundzahlen angeführt:

p	Balling	Brix	Gerlach	Scheibler und Mategczek
10	1,040 1	1,040 14	1,040 140	1,040 14
20	1,083 2	1,083 29	1,083 234	1,083 29
30	1,129 5	1,129 67	1,129 586	1,129 67
40	1,179 4	1,179 43	1,179 358	1,179 43
50	1,232 9	1,232 78	1,332 748	1,232 78
60	1,290 0	1,289 89	1,289 952	1,289 89
70	1,350 7	1,350 88	1,351 168	1,350 88
80	—	1,415 90	—	1,415 86
90	—	1,484 90	—	1,484 86
100	—	1,550 40	—	1,557 85

Von den Ermittelungen Gerlach's ausgehend, berechnete Scheibler (N. Z. 25, 37 und 185) später eine neue Tafel für die bei wissenschaftlichen Untersuchungen zumeist übliche Normaltemperatur $t = 15^0$ C., und legte sie seiner umfangreichen Schrift „Die Gehaltsermittelung der Zuckerlösungen durch Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben“ (Berlin 1891) zu Grunde. Indem betreffs der Einzelzahlen auf dieses Tabellenwerk verwiesen werden muss, sollen im Nachstehenden gleichfalls nur wenige Hauptwerthe hervorgehoben werden, wobei zu bemerken ist, dass das specifische Gewicht mittelst gläserner Instrumente zu bestimmen ist (es bedeutet *sp* das specifische Gewicht bei $t = 15^0$, *p* den Zuckergehalt in 100 Gewichtstheilen, und *v* den Zuckergehalt in 100 Raumtheilen Lösung bei $t = 15^0$, bei welcher Temperatur 999,17 Raumtheile dem wahren Liter, also dem Volum von 1 kg Wasser bei 4^0 C. entsprechen):

p	*v*	*sp*	*p*	*v*	*sp*
5	5,098 9	1,019 78	55	69,379 21	1,261 44
10	10,402 7	1,040 27	60	77,433 3	1,290 56
15	15,922 8	1,061 52	65	85,843 7	1,320 67
20	21,670 7	1,083 54	70	94,627 1	1,351 82
25	27,658 8	1,106 35	72,96	100,009 7	1,370 75
30	33,899 8	1,129 99	75	103,800 9	1,384 01
35	40,406 9	1,154 48	80	113,382 7	1,417 28
40	47,193 9	1,179 85	85	123,391 0	1,451 66
45	54,275 0	1,206 11	90	133,844 6	1,487 16
50	61,665 0	1,233 30	95	144,762 8	1,523 82
			100	156,165 4	1,561 56

Um diese Tafel auch den in Frankreich üblichen Vorschriften anzupassen, nach denen alle Dichten auf Wasser von 4°, und nicht von 15° zu beziehen sind, hat SIDERSKY sie in entsprechender Weise umgerechnet („Aide Mémoire de sucrerie“, Paris 1898, S. 31), und hierdurch im Vorhinein einen Anstand entkräftet, den DÉMICHEL später erhob (Ö. 28, 719). Die weiteren Einwände dieses Autors, dass die von SCHEIBLER benutzte Formel GERLACH's oberhalb 75 Proc. unzuverlässig, und, in Folge ungenügender Berücksichtigung der Contractionsverhältnisse (s. unten) und mangelnder Reduction der Zuckergewichte auf den luftleeren Raum, überhaupt nicht ganz genau sei, entbehren jedoch nicht völlig der Begründung. Auch WINDISCH kam in seinem schon oben erwähnten Tabellenwerke (Berlin 1896) zu dem Schlusse, dass die GERLACH-schen Grundversuche nicht gänzlich fehlerfrei seien, doch zeigen nachstehende Hauptwerthe seiner Tafel für $sp\frac{15^0}{15^0}$:

p	*sp*	*p*	*sp*	*p*	*sp*	*p*	*sp*
5	1,019 73	30	1,129 63	55	1,260 91	80	1,415 72
10	1,040 16	35	1,154 07	60	1,289 97	85	1,449 52
15	1,061 34	40	1,179 41	65	1,319 97	90	1,484 22
20	1,083 29	45	1,206 65	70	1,350 94	95	1,519 82
25	1,106 04	50	1,232 81	75	1,382 26	100	1,556 26,

dass die Differenzen bis $p = 50$ nur geringe, die vierte Decimale nicht überschreitende sind, also auch nicht entfernt derartige, wie sie etwa nach den von JOSSE und RÉMY (Bl. Ass. 19, 296) gefundenen Zahlen anzunehmen wären.

Weitere, den höchsten Anforderungen an Genauigkeit und Zuverlässigkeit entsprechende Untersuchungen stellte PLATO unter Mitwirkung von DOMKE und HARTING an (Z. 50, 982; ausführlich in den „Wissenschaftlichen Abhandlungen der k. Normal-Aichungs-Commission“, Berlin 1900). An 36 Lösungen chemisch reinen Zuckers vom Procentgehalte 2,5134 bis 75,8848 wurden bei 14 bis 26° C. nicht weniger als 134 Bestimmungen der Grundwerthe ausgeführt (Z. 50, 1004), und für $t = 15^0$ umgerechnet; diesen Hauptzahlen liegen zwei ausführliche Tafeln (Z. 50, 1005 und 1107; 50, 1123) zu Grunde, die die wahren Dichten von Zuckerlösungen mit 0,1 bis 70,9 bezw. 100 Proc. Zuckergehalt angeben, und zwar die erste bei 15° bezogen auf Wasser von 15° $\left(\text{also } sp\frac{15^0}{15^0}\right)$, die

zweite bei 20° bezogen auf Wasser von 4° (also $sp\ \frac{20^0}{4^0}$); folgende Zahlen sind diesen Tafeln entnommen:

Procente Zucker	$sp\ \frac{15^0}{15^0}$	$sp\ \frac{20^0}{4^0}$
5	1,019 729	1,017 854
10	1,040 163	1,038 143
15	1,061 338	1,059 165
20	1,083 285	1,080 959
25	1,106 039	1,103 557
30	1,129 625	1,126 984
35	1,154 074	1,151 275
40	1,179 405	1,176 447
45	1,205 646	1,202 540
50	1,232 810	1,229 567
55	1,260 913	1,257 535
60	1,289 966	1,286 456
65	1,319 974	1,316 334
70	1,350 940	1,347 174
75	1,382 589	1,378 971
80	1,415 724	1,411 715
85	1,449 528	1,445 388
90	1,484 223	1,479 976
95	1,519 815	1,515 455
100	1,556 259	1,551 800

Bei steigendem Wärmegrade wird das specifische Gewicht gegebener Zuckerlösungen geringer, da sie ihr Volum mit wachsender Temperatur bedeutend vergrössern. Für Lösungen z. B., die auf 1 Mol. Rohrzucker 25, 100 und 400 Mol. Wasser enthalten, also 43,18-, 15,97- und 4,53procentig sind, wird die cubische Ausdehnung nach MARIGNAC (A. Spl. 8, 355) durch die Formel $V_t^0 = V_o^0(1 + at + bt^2)$ dargestellt, und es ist:

	bei $t =$	a	b
für $C_{12}H_{22}O_{11}$ + 25 H_2O . .	0 bis 35°	0,000 253 6	0,000 004 494
„ „ + 100 H_2O . .	0 bis 35°	0,000 083 8	0,000 008 784
„ „ + 400 H_2O . .	0 bis 30°	0,000 013 2	0,000 009 934

während die mittleren cubischen Coëfficienten zwischen $t = 0$ bis 100° C. 0,000 7030, 0,000 9622 und 0,001 0066 betragen. Für die Grenzen $t = 0$ bis 30° hat TAMMAMN einige Angaben betreffs

der Wärmeausdehnung von Zuckerlösungen der nämlichen Concentrationen gemacht (Z. Ph. 13, 179); nach MATTHIESSEN (Diss. 1895, 12) betragen zwischen 12 und 32°C. die mittleren Ausdehnungs-Coëfficienten für Lösungen mit Procenten Zucker:

0 Proc.:	0,000 206 0	40 Proc.:	0,000 318 2
10 „	0,000 221 5	50 „	0,000 335 5
20 „	0,000 250 5	60 „	0,000 346 3
30 „	0,000 296 4	70 „	0,000 356 6.

MASCART und BÉNARD (J. fabr. 40, 21) stellten für bei 15° bereitete, in 100 ccm je 15, 20 und 25 g Zucker enthaltende Lösungen fest:

zwischen 10 bis 15° C.:	0,000 19	0,000 22	0,000 235
„ 15 bis 20° C.:	0,000 24	0,000 25	0,000 270
„ 20 bis 25° C.:	0,000 27	0,000 29	0,000 305
„ 25 bis 30° C.:	0,000 32	0,000 32	0,000 325
„ 15 bis 30° C. im Mittel:	0,000 278	0,000 287	0,000 303.

JOSSE und RÉMY fanden für einige Lösungen innerhalb der Grenzen von 15 und 25° C. folgende Werthe (Bl. Ass. 19, 302):

sp 15°	sp 25°	Concentration	Coëfficient
1.024 25	1,022 11	6,32	0,000 205 2
1,051 00	1,043 65	12,75	0,000 210 0
1,100 25	1,097 44	23,88	0,000 225 0
1.147 82	1,144 52	33,71	0,000 257 4
1,198 75	1,195 00	43,81	0,000 289 6
1,251 10	1,247 18	53,37	0,000 315 3
1,303 84	1,299 62	62,39	0,000 326 2
1,330 25	1,325 91	66,74	0,000 328 9

Nach SCHÖNROCK wird der mittlere Ausdehnungs-Coëfficient γ, bei einem Procentgehalte p, und für $t = 10$ bis 27°, auf $\pm 0{,}000006$ genau durch die Formel

$$\gamma = 0{,}000291 + 0{,}0000037\ (p - 23{,}7) + 0{,}0000066\ (t - 20) - 0{,}00000019\ (p - 23{,}7)\ (t - 20)$$

ausgedrückt, die sich für die sog. Normallösung (s. unten) dadurch vereinfacht, dass nahezu $p = 23{,}7$ gesetzt werden kann (Z. 50, 419); Werthe, die PELLAT ermittelte, sind nach SCHÖNROCK (Z. 51, 831) wenig zuverlässig, trotz anscheinender Uebereinstimmung mit einigen von ANDREWS angegebenen (Mon. IV. 3, 1366).

Für die Volumina verschieden concentrirter Zuckerlösungen zwischen 0 und 100° stellte GERLACH (D. 172, 38; Z. 14, 355)

genaue Tabellen auf, denen beispielsweise folgende Ziffern entnommen sind:

bei Graden C.	10 Proc. Zucker	20 Proc. Zucker	30 Proc. Zucker	40 Proc. Zucker	50 Proc. Zucker
0	10 000	10 000	10 000	10 000	10 000
20	10 033	10 041	10 049	10 058	10 069
40	10 101	10 112	10 124	10 136	10 156
60	10 197	10 209	10 222	10 235	10 253
80	10 316	10 325	10 335	10 345	10 360
100	10 442	10 450	10 456	10 465	10 457

Aus diesen ergeben sich u. a. nachstehende Werthe für die specifischen Gewichte von Zuckerlösungen bei wachsender Temperatur und Concentration, bezogen auf Wasser von 17,5° C.:

Grade C.	0 Proc. Zucker	15 Proc. Zucker	30 Proc. Zucker	45 Proc. Zucker	60 Proc. Zucker	75 Proc. Zucker
0	0,0007	1,0636	1,1337	1,2113	1,2972	1,3916
20	0,9996	1,0606	1,1288	1,2046	1,2889	1,3822
40	0,9942	1,0504	1,1212	1,1958	1,2794	1,3722
60	0,9857	1,0448	1,0881	1,1851	1,2683	1,3610
80	0,9745	1,0336	1,0768	1,1729	1,2562	1,3488
100	0,9621	1,0202	1,0634	1,1597	1,2424	1,3356

Mit Hülfe der GERLACH'schen, hier nur auszugsweise wiedergegebenen Tafeln ist es möglich, das bei beliebiger Temperatur bestimmte specifische Gewicht einer Zuckerlösung auf das bei der Normaltemperatur $t = 17,5°$ gültige zu reduciren. Zwecks Ersparung der nöthigen Umrechnungen auf die entsprechenden Procentgehalte stellte zuerst SACHS (S. B. 11, 229), auf Veranlassung STAMMER's, die noch jetzt in der Zuckerindustrie zumeist benutzte Tabelle auf, der beispielsweise folgende Zahlen entlehnt sind:

Grade C.	0 Proc.	5 Proc.	10 Proc.	15 Proc.	20 Proc.	25 Proc.	30 Proc.	35 Proc.	40 Proc.	50 Proc.	60 Proc.	70 Proc.	75 Proc.
	von der Anzeige des Saccharometers abzuziehen												
0	0,17	0,30	0,41	0,52	0,62	0,72	0,82	0,92	0,98	1,11	1,22	1,25	1,29
5	0,23	0,30	0,37	0,44	0,52	0,59	0,65	0,72	0,75	0,80	0,88	0,91	0,94
10	0,20	0,26	0,29	0,33	0,36	0,39	0,42	0,45	0,48	0,50	0,54	0,58	0,61
15	0,09	0,11	0,12	0,14	0,14	0,15	0,16	0,17	0,17	0,17	0,19	0,21	0,25

Grade C.	0 Proc.	5 Proc.	10 Proc.	15 Proc.	20 Proc.	25 Proc.	30 Proc.	35 Proc.	40 Proc.	50 Proc.	60 Proc.	70 Proc.	75 Proc.
	zu der Anzeige des Saccharometers zuzufügen												
20	0,11	0,14	0,15	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,18	0,15	0,11
25	0,37	0,44	0,47	0,49	0,51	0,53	0,54	0,55	0,55	0,58	0,54	0,51	0,48
30	0,70	0,78	0,82	0,87	0,87	0,92	0,92	0,94	0,94	0,98	0,94	0,88	0,86
35	1,10	1,17	1,22	1,24	1,30	1,32	1,33	1,35	1,36	1,39	1,34	1,27	1,25
40	1,50	1,61	1,67	1,71	1,73	1,79	1,79	1,80	1,82	1,83	1,78	1,69	1,65
50	—	2,65	2,71	2,74	2,78	2,80	2,80	2,80	2,80	2,79	2,70	2,56	2,51
60	—	3,87	3,88	3,88	3,88	3,88	3,88	3,88	3,90	3,82	3,70	3,43	3,41
70	—	—	5,18	5,20	5,14	5,13	5,10	5,08	5,06	4,90	4,72	4,47	4,35
80	—	—	6,62	6,59	6,54	6,46	6,38	6,30	6,26	6,06	5,82	5,50	5,33

Der von SACHS für die Normaltemperatur $t = 20^0$ umgerechneten Tabelle („Notes sur le contrôle chimique des sucreries“, Bruxelles 1900) sind folgende Zahlen entnommen:

t	0 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	50 Proc.	75 Proc.
	von der Anzeige des Saccharometers abzuziehen					
10	0,30	0,44	0,54	0,62	0,68	0,72
15	0,19	0,25	0,30	0,33	0,35	0,36
20	—	—	—	—	—	—
	zu der Anzeige des Saccharometers zuzuzählen					
25	0,27	0,31	0,34	0,35	0,38	0,36
30	0,59	0,67	0,72	0,75	0,78	0,73
35	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,1
40	1,4	1,5	1,6	1,6	1,7	1,5
50	2,3	2,5	2,6	2,6	2,6	2,4
60	3,6	3,9	3,9	3,9	3,8	3,7
70	4,9	5,2	5,1	4,9	4,9	4,4
80	6,5	6,6	6,5	6,4	6,1	5,3
90	8,1	8,2	8,1	7,8	7,3	6,4
100	9,7	10,0	9,7	9,4	8,6	7,4

Die ausführlichen Tafeln von LE DOCTE, die in dessen „Traité complet du contrôle chimique de la Fabrication du sucre“ (Bruxelles 1884) niedergelegt sind, und die Reduction der specifischen Gewichte auf die Normaltemperatur $t = 15^0$ zum Gegenstande haben, sind leider ungenau, weil sie auf Grund der irrthümlichen Angabe PELLET's berechnet wurden, dass die Ausdehnungs-Coëfficienten der Zuckerlösungen die nämlichen seien, wie die des reinen Wassers. Richtiger sind die Zahlen von DUPONT

(Bl. Ass. 3, 1), die sich aber nur auf die specifischen Gewichte 1,050, 1,055, 1,060, 1,065, 1,070, 1,075 und 1,080 bei $t = 15^0$ (entsprechend 12,32, 13,49, 14,65, 15,81, 16,95, 18,09 und 19,21 Gewichtsprocenten Zucker nach SCHEIBLER), für die Grenzen $t =$ 1 bis 30° C. beziehen:

$t =$	1°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
1,050	1,04725	1,04775	1,04875	1,05000	1,05100	1,05200	1,05300
1,055	1,05225	1,05300	1,05400	1,05500	1,05600	1,05700	1,05800
1,060	1,05725	1,05800	1,05900	1,06000	1,06100	1,06225	1,06350
1,065	1,06225	1,06300	1,06400	1,06500	1,06600	1,06725	1,06850
1,070	1,06725	1,06800	1,06900	1,07000	1,07125	1,07250	1,07400
1,075	1,07200	1,07300	1,07400	1,07500	1,07625	1,07750	1,07900
1,080	1,07675	1,07775	1,07900	1,08000	1,08125	1,08250	1,08400

Sehr genaue, und den Bedürfnissen der Praxis Rechnung tragende Zahlen enthält die zweite Haupttafel in SCHEIBLER's oben genanntem Tabellenwerke, aus der die wahren specifischen Gewichte, bezw. sogleich die wahren Procentgehalte für $t = 15^0$, die den zwischen $t = 0$ bis 50^0 beobachteten scheinbaren Gehalten von 0- bis 75 procentigen Zuckerlösungen entsprechen, unmittelbar abgelesen werden können. Dieser Tafel (s. auch N. Z. 25, 185) sind z. B. folgende Werthe entnommen:

$t = 0^0$	$t = 5^0$	$t = 10^0$	$t = 15^0$	$t = 20^0$	$t = 25^0$	$t = 30^0$	$t = 35^0$	$t = 40^0$	$t = 45^0$	$t = 50^0$	$t = 55^0$	$t = 60^0$
1,10	1,16	1,12	1,00	0,80	0,53	0,20	−0,18	−0,61	−1,09	−1,61	−2,09	−2,57
5,20	5,22	5,15	5,00	4,78	4,49	4,15	3,75	3,32	2,83	2,29	1,71	1,07
10,31	10,29	10,19	10,00	9,75	9,44	9,09	8,69	8,24	7,75	7,21	6,63	6,00
15,42	15,36	15,22	15,00	14,72	14,40	14,03	13,62	13,17	12,68	12,14	11,57	10.95
20,51	20,42	20,24	20,00	19,70	19,36	18,99	18.57	18,12	17,62	17,09	16,52	15.92
25,60	25,47	25,24	25,00	24,69	24,34	23,95	23,53	23,08	22,59	22,06	21,05	20,91
30,68	30,52	30,29	30,00	29,67	29,32	28,93	28,50	28,05	27,56	27,04	26,49	25,95
35,75	35,55	35,30	35,00	34,66	34,30	33.90	33,48	33,02	32,54	32,02	31,49	30,93
40,82	40,59	40,31	40,00	39,66	39,29	38,89	38,46	38,01	37,53	37,03	36,50	35,97
45,88	45,61	45,32	45,00	44,65	44,28	43,88	43,45	43,00	42,53	42,04	41,53	41,00
50,93	50,64	50,33	50,00	49,65	49,27	48,87	48,45	48.00	47.54	47,05	46,56	46.05
55,98	55,66	55,34	55,00	54,64	54,27	53,87	53,46	53.02	52,56	52,08	51,60	51,11
61,02	60,69	60,35	60,00	59,64	59,27	58.88	58,47	58.04	57,49	57,12	56,64	56,17
66,05	65,70	65,35	65,00	64,64	64,27	63,89	63,48	63.06	62,62	62,16	61,69	61,23
71,07	70,71	70,36	70,00	69,64	69,27	68,90	68,50	68,09	67,65	67,20	66,75	66,29
76,09	75,72	75,36	75,00	74,64	74,28	73,91	73,52	73,12	72,70	72,25	71,80	71,35

Zeigt also z. B. eine Lösung von 50° C. einen scheinbaren Procentgehalt von 17,09, so ergiebt sich der wahre bei 15° C. ohne weiteres zu 20,00 Proc.

Mittelst des oben angeführten Ausdehnungs-Coëfficienten γ vermag man nach SCHÖNROCK (Z. 50, 419) aus den Dichten dt_0 bei t_0 die Dichten dt bei t gemäss der Formel

$$dt = dt_0 + dt_0 . \gamma \, (t_0 - t)$$

abzuleiten; aus SCHÖNROCK's Zahlen würden sich hiernach die Dichten für $t = 5$ bis 35° berechnen, und entsprechende Reductions-Tabellen aufstellen lassen.

Innerhalb weiterer Temperatur- und Concentrations-Grenzen haben PLATO und seine Mitarbeiter auch die vorliegende Aufgabe auf das Gründlichste und mit äusserster Genauigkeit bearbeitet, und zunächst die Aenderungen der Dichten von neun wässerigen Zuckerlösungen zwischen 0 und 60° C., für $sp \frac{15^0}{4^0}$ von 0,99913 bis 1,34562, und für $sp \frac{15^0}{15^0}$ von 1,00000 bis 1,34679, in Einheiten der fünften Decimale in zwei Tafeln zusammengestellt (Z. 50, 1088). Aus diesen Fundamental-Bestimmungen berechneten sie sodann eine weitere Tafel (Z. 50, 1089), die die Aenderungen für $sp \frac{15^0}{15^0}$ von 1,00 bis 1,35 (also von 0 bis 70 Gewichtsprocenten Zucker) zwischen 0 und 60° in Einheiten der fünften Decimale enthält; folgende Zahlen, die man unterhalb 15° C. abzuziehen, oberhalb 15° zuzuzählen hat, sind ihr entlehnt:

$sp \frac{15^0}{15^0}$	$t = 0°$	$t = 5°$	$t = 10°$	$t = 15°$	$t = 20°$	$t = 25°$	$t = 30°$	$t = 35°$	$t = 40°$	$t = 45°$	$t = 50°$	$t = 55°$	$t = 60°$
1.00	74	86	60	0	90	206	346	507	681	878	1100	1334	1582
1.05	236	177	98	0	118	258	412	587	785	1000	1235	1489	1765
1.10	349	250	131	0	149	313	494	694	909	1138	1386	1650	1928
1.15	454	318	165	0	177	369	571	792	1020	1262	1519	1790	2069
1.20	548	376	194	0	200	416	641	876	1118	1373	1638	1914	2200
1.25	626	425	218	0	224	456	699	948	1207	1472	1748	2034	2328
1.30	688	465	236	0	244	492	750	1015	1284	1561	1846	2138	2437
1.35	743	503	254	0	260	525	795	1070	1351	1637	1930	2226	2529

Mit Hülfe dieser Zahlen wurde schliesslich die Haupttabelle aufgestellt (Z. 50, 1110), aus der die auf Wasser von 15° bezogenen

Dichten der Zuckerlösungen von 0,1 bis 70 Proc. Gehalt bei Temperaturen von 0 bis 60° abzulesen sind, und der nachstehende Werthe entstammen:

Proc.	$t = 0°$	$t = 5°$	$t = 10°$	$t = 15°$	$t = 20°$	$t = 25°$
5	1,021 22	1,020 97	1,020 49	1,019 73	1,018 13	1,017 50
10	1,042 26	1,041 77	1,041 07	1,040 16	1,039 04	1,037 70
15	1,063 97	1,063 29	1,062 39	1,061 34	1,060 09	1,058 64
20	1,086 41	1,085 55	1,084 48	1,083 28	1,081 89	1,080 34
25	1,109 66	1,108 62	1,107 39	1,106 24	1,104 51	1,102 84
30	1,133 73	1,132 53	1,131 13	1,129 62	1,127 96	1,126 15
35	1,158 70	1,157 30	1,155 74	1,154 07	1,152 28	1,150 33
40	1,184 52	1,182 95	1,181 23	1,179 40	1,177 51	1,175 42
45	1,211 24	1,209 47	1,207 62	1,205 65	1,203 62	1,201 44
50	1,238 83	1,236 90	1,234 90	1,232 81	1,230 65	1,228 39
55	1,267 32	1,265 25	1,263 13	1,260 91	1,258 63	1,256 26
60	1,269 73	1,294 54	1,292 30	1,289 97	1,287 57	1,285 11
65	1,327 07	1,324 78	1,322 40	1,319 97	1,317 46	1,314 91
70	1,358 38	1,355 98	1,353 48	1,350 94	1,348 34	1,345 70

Proc.	$t = 30°$	$t = 35°$	$t = 40°$	$t = 45°$	$t = 50°$	$t = 55°$	$t = 60°$
5	1,016 07	1,014 41	1,012 57	1,010 50	1,008 23	1,005 81	1,003 19
10	1,036 20	1,034 49	1,032 55	1,030 43	1,028 10	1,025 59	1,022 87
15	1,057 04	1,055 23	1,053 21	1,051 02	1,048 64	1,046 07	1,043 29
20	1,078 61	1,076 69	1,074 60	1,072 35	1,069 91	1,067 29	1,064 51
25	1,101 01	1,098 98	1,096 81	1,094 50	1,092 01	1,089 36	1,086 58
30	1,124 22	1,122 08	1,119 86	1,117 49	1,114 95	1,112 26	1,109 47
35	1,148 30	1,146 08	1,143 78	1,141 35	1,138 78	1,136 06	1,133 27
40	1,173 26	1,170 96	1,168 61	1,166 10	1,163 50	1,160 77	1,157 94
45	1,199 17	1,196 80	1,194 36	1,191 81	1,189 15	1,186 37	1,183 50
50	1,226 02	1,223 57	1,221 03	1,218 42	1,215 71	1,212 87	1,209 97
55	1,253 80	1,251 28	1,248 65	1,245 98	1,243 00	1,240 32	1,237 37
60	1,282 56	1,279 94	1,277 28	1,274 52	1,271 69	1,268 78	1,265 79
65	1,312 28	1,309 60	1,306 85	1,304 05	1,301 16	1,298 22	1,295 21
70	1,342 98	1,340 23	1,337 42	1,334 56	1,331 63	1,328 67	1,325 63

Einer abgekürzten Tabelle, die für praktische Zwecke sehr dienlich ist, und die berichtigten Grade Brix auf Grund der bei 10 bis 29° C. bestimmten (zwischen 20 und 50 liegenden), sowie der beobachteten Temperaturen unmittelbar abzulesen gestattet, sind nachstehende Correctionswerthe entnommen (Z. 53, 526):

Abgelesene ° Brix	Zehntel ° Brix abzuziehen bei ° C.					Zehntel ° Brix zuzuzählen bei ° C.				
	10	12	14	16	18	22	24	26	28	29
20	5	4	3	2	1	1	3	4	5	6
21	5	4	3	2	1	1	3	4	5	6
22	5	4	3	2	1	1	3	4	5	6
23	5	4	3	2	1	1	3	4	6	6
24	5	4	3	2	1	1	3	4	6	6
25	6	5	4	2	1	1	3	4	6	6
26	6	5	4	2	1	1	3	4	6	6
27	6	5	4	2	1	1	3	4	6	6
28	6	5	4	3	1	1	3	4	6	7
29	6	5	4	3	1	1	3	4	6	7
30	6	5	4	3	1	1	3	4	6	7
31	6	5	4	3	1	1	3	4	6	7
32	6	5	4	3	1	1	3	4	6	7
33	6	5	4	3	1	1	3	4	6	7
34	6	5	4	3	1	1	3	4	6	7
35	6	5	4	3	1	1	3	4	6	7
36	6	5	4	3	1	1	3	4	6	7
37	6	5	4	3	1	1	3	4	6	7
38	7	5	4	3	1	1	3	4	6	7
39	7	5	4	3	1	1	3	4	6	7
40	7	5	4	3	1	1	3	4	6	7
41	7	5	4	3	1	1	3	4	6	7
42	7	6	4	3	1	1	3	4	6	7
43	7	6	4	3	1	1	3	4	6	7
44	7	6	4	3	1	1	3	4	6	7
45	7	6	4	3	1	1	3	4	6	7
46	7	6	4	3	1	1	3	4	6	7
47	7	6	4	3	1	1	3	4	6	7
48	7	6	4	3	1	1	3	4	6	7
49	7	6	4	3	1	1	3	4	6	7
50	7	6	4	3	1	1	3	4	6	7

Eine Umrechnung der von Plato gefundenen, zwischen *sp* = 1,001 bis 1,401 liegenden Werthe für die in Frankreich üblichen Verhältnisse, nahm Buisson vor (Bl. Ass. 20, 811); seine Tabellen vergleichen die Dichten $\frac{15^0}{15^0}$ mit denen für $\frac{15^0}{4^0}$ und für $\frac{20^0}{4^0}$ im luftleeren Raume, und geben die in 100 g und in 100 ccm Lösung enthaltenen Gramme Zucker an; sie gestatten ferner die zwischen t = 10 bis 22° bezw. t = 15 bis 20° beobachteten

Werthe auf die für $t = 15^0$ bezw. $t = 20^0$ gültigen zurückzuführen.

Zur Ersparung aller derartigen Berechnungen und des Nachschlagens in Tabellen hat VOLQUARTZ eine eigenthümliche, mit Correctionsscala versehene BRIX-Spindel construirt, die unmittelbar die Zahl angiebt, um die man die BRIX-Anzeige zu erhöhen oder zu erniedrigen hat, damit sie für die Normaltemperatur gültig sei (Z. 46, 392); eine BRIX-Spindel mit beweglicher Scala, die der zunächst gemessenen Temperatur entsprechend eingestellt wird, und dann unmittelbare Ablesung gestattet, construirte auch VOSÁTKA (Z. B. 27, 689). Die Genauigkeit der Ablesungen an diesen Spindeln soll für alle Zwecke der Praxis völlig genügen.

Beim Lösen des Zuckers in Wasser tritt, wie schon RÉAUMUR und PETIT LE MÉDECIN 1733 wahrnahmen, erhebliche Contraction ein, und zwar nach GERLACH (a. a. O.) nicht nur, wie MAUMENÉ angab, bloss bei Darstellung verdünnter Lösungen; bezeichnet man mit Z und W den gewichtsprocentischen Gehalt an Zucker und Wasser, mit sp das specifische Gewicht bei $17{,}5^0$, und mit V das Volumen nach dem vollständigen Mischen, so hat man z. B.:

Z	W	sp	V
0	100	1,0000	100,000
10	90	1,0404	99,819
20	80	1,0832	99,716
30	70	1,1295	99,620
40	60	1,1794	99,560
50	50	1,2329	99.577
60	40	1,2900	99,710
70	30	1,3507	100,000

Bedeutet x die Procente gelösten Zuckers, so ist die eintretende Volumänderung nach BRIX (Z. 4, 308):

$$v = 0{,}0288747\,x - 0{,}000083613\,x^2 - 0{,}0000020513\,x^3.$$

SCHEIBLER (N. Z. 25, 37) giebt die Gleichung

$$v = 0{,}0273731\,x - 0{,}000114939\,x^2 - 0{,}00000158792\,x^3,$$

der gemäss das Maximum von v bei $x = 55{,}423$ Proc. liegt und $v = 0{,}893708$ beträgt, während es GERLACH $v = 0{,}9946$ für $x = 56{,}25$ Proc. fand. ZIEGLER (Ö. 12, 760) beobachtete folgende Contractionen:

Z	W	V	Z	W	V
0	100	100,000	55,0	45,0	99,0059
10	90	99,7218	55,9	44,1	99,0055
20	80	99,4732	56,0	44,0	99,0042
30	70	99,2822	56,1	43,9	99,0055
40	60	99,1103	57,0	43,0	99,0059
50	50	99,0219			
60	40	99,0121			
70	30	99,0921			
80	20	99,2756			
90	10	99,5745			
100	0	100,000			

Hiernach läge das Maximum bei $x = 56$ Proc. und betrüge $v = 0{,}9958$, was sich der GERLACH'schen Zahl mehr nähert als der SCHEIBLER'schen. Ganz abweichende Werthe sind die, noch von DÉMICHEL (Ö. 28, 719) für sehr genau erachteten BARBET's (C. r. 87, 110), und die MATTHIESSEN's (a. a. O.); nach Letzterem erreicht die Contraction ihr Maximum bei 40 Proc., nach Ersterem bei 36,8 Proc., und weiterhin soll sie abnehmen, bei 60 Proc. Null werden, und bei über 60 Proc. einer Dilatation Platz machen. Ein Theil dieser grossen Differenzen erklärt sich nach PLATO (Z. 50, 1098) dadurch, dass einige Autoren in die Formel für die Contraction $c = 100 \frac{s-1}{s} - 0{,}371476\, p$, in der s die Dichte der Lösung und p ihren Procentgehalt bedeutet, die Dichte des Zuckers mit der für krystallisirte Saccharose gültigen Zahl einführten, während richtiger Weise nur die für den flüssig gedachten Zucker betreffende benutzt werden darf; der Werth 1,59103 würde allerdings dahin führen, bis $p = 68$ Contraction, dann aber plötzliche Dilatation anzunehmen. Aus dem Werthe 1,55626 dagegen, und unter Vermeidung der bei früheren Versuchen zweifellos unterlaufenen Fehler, ergeben sich nachstehende Zahlen, wobei die Contractionen in Cubikcentimetern für je ein Kilogramm und einen Liter Lösung angegeben sind:

p	ccm für 1 Kilo	ccm für 1 Liter
0	0,0	0,0
5	1,5	1,5
10	2,9	3,0
15	4,2	4.5

p	ccm für 1 Kilo	ccm für 1 Liter
20	5,4	6,0
25	6,5	7,4
30	7,5	8,7
35	8,4	9,9
40	9,1	11,0
45	9,7	12,0
50	10,1	12,8
55	10,3	13,4
60	10,3	13,7
65	10,0	13,7
70	9,6	13,4
75	8,8	12,6
80	7,7	11,5
85	6,2	9,8
90	4,6	7,5
95	2,4	4,3
100	0,0	0,0

Das Maximum der Contraction liegt hiernach bei 57,3 bezw. 62,6 Proc.

Ueber die Ursache der Contraction lassen sich zur Zeit noch keine bestimmten Erklärungen geben; Bredig (Z. Ph. 4, 455) schreibt sie dem hohen Drucke zu, unter dem der gelöste Körper innerhalb der Lösung steht, Kistiakowsky's Versuche (Z. Ph. 6, 121) sprechen für eine specifische Anziehung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz, — die indessen Nernst (Z. Ph. 4, 374) in Abrede stellt —, und Charpy (C. r. 114, 539) denkt an eine besondere Constitution der Wassermolecüle, sowie an die Bildung hydratähnlicher chemischer Verbindungen. Auf die Anschauungen von Traube (B. 31, 154), die gleichfalls zur Annahme bedeutender Anziehungen zwischen Zucker und Wasser führen, und auf jene von Wade (C. 99, 583) kann nur verwiesen werden; zu einer einfachen Aufklärung der obwaltenden Verhältnisse haben sie nicht geführt, und nach Tammann (Z. Ph. 21, 536) ist eine solche auch gar nicht zu erwarten, da die Volum-Veränderungen beim Lösen und beim Concentriren oder Verdünnen offenbar nur Resultirende einer ganzen Anzahl Aenderungen darstellen, die bisher einzeln nicht klar erkannt, noch weniger zahlengemäss bestimmt sind.

Als allgemeine Formel für das specifische Gewicht von Zuckerlösungen, x Procente gelösten Zuckers enthaltend, für $t = 17{,}5^0$, hatte Gerlach angegeben:

$$y = 1 + 0{,}003\,865\,713\,27\,x + 0{,}000\,014\,140\,919\,06\,x^2 + 0{,}000\,000\,032\,879\,465\,717\,6\,x^3,$$

und SCHEIBLER (a. a. O.) berechnete aus GERLACH's Zahlen folgende Interpolationsformeln:

$t = 0°;\ y = 1 + 0{,}003\,976\,844\ x + 0{,}000\,014\,276\,4\ x^2 + 0{,}000\,000\,029\,120\ x^3$
$t = 10°;\ y = 1 + 0{,}003\,915\,138\ x + 0{,}000\,013\,952\,4\ x^2 + 0{,}000\,000\,032\,728\ x^3$
$t = 15°;\ y = 1 + 0{,}003\,884\,496\ x + 0{,}000\,013\,939\,9\ x^2 + 0{,}000\,000\,033\,806\ x^3$
$t = 20°;\ y = 1 + 0{,}003\,844\,136\ x + 0{,}000\,014\,409\,2\ x^2 + 0{,}000\,000\,030\,912\ x^3$
$t = 30°;\ y = 1 + 0{,}003\,796\,428\ x + 0{,}000\,014\,545\,6\ x^2 + 0{,}000\,000\,030\,664\ x^3$
$t = 40°;\ y = 1 + 0{,}003\,764\,028\ x + 0{,}000\,014\,370\,0\ x^2 + 0{,}000\,000\,035\,192\ x^3$
$t = 50°;\ y = 1 + 0{,}003\,722\,992\ x + 0{,}000\,014\,808\,8\ x^2 + 0{,}000\,000\,032\,440\ x^3$
$t = 60°;\ y = 1 + 0{,}003\,683\,112\ x + 0{,}000\,015\,590\,4\ x^2 + 0{,}000\,000\,026\,368\ x^3$

Nach SIDERSKY (Z. 30, 1108) ist, für $t = 17{,}5°$, $s = 1 + 0{,}003\,865\,p + 0{,}000\,15\,p^2$, wobei s das specifische Gewicht und p den Procentgehalt der Lösung bedeutet. Mit Hülfe der Contractionszahlen (c) lässt sich aber nach ZIEGLER (a. a. O.) eine allgemeinere und genauere Formel für den Zusammenhang zwischen dem Procentgehalte (p), oder den Graden BALLING und BRIX, und dem specifischen Gewichte (s) der Zuckerlösungen aufstellen; man hat

$$p = 279{,}25\,\frac{s-1}{s} - 2{,}79\,c, \text{ und } s = \frac{27925}{279{,}25\,(100-c) - 100\,p}$$

Die von DE JONGH (D. Z. 25, 1369) mit Hülfe der Tafeln von SCHEIBLER-MATEGCZEK vorgenommene Controle bestätigte innerhalb der Genauigkeitsgrenzen dieser Tafeln die ZIEGLER'sche Formel. Nach LORENZ (Ö. 20, 571) herrscht zwischen s und p die Beziehung $s = \frac{A + Bp}{C + p}$, und für die Grenzen $p = 0$ bis 35, $p = 35$ bis 70, und $p = 70$ bis 100, ergiebt die Berechnung der Constanten A, B, C, gemäss SCHEIBLER-MATEGCZEK's Tabellen,

$$s = \frac{292{,}702 + 0{,}136\,01\,p}{292{,}717 - p} \text{ oder umgerechnet: } s = \frac{29\,374 + 14\,p}{29\,375 - 100\,p}$$

$$s = \frac{349{,}8187 + 0{,}427\,829\,p}{351{,}1209 - p} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad s = \frac{35\,026 + 43\,p}{35\,163 - 100\,p}$$

$$s = \frac{419{,}7786 + 0{,}916\,418\,p}{428{,}2836 - p} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad s = \frac{42\,067 + 92\,p}{42\,908 - 100\,p};$$

ferner hat man für die Grenzen $s = 1$ bis $1{,}154\,11$, $s = 1{,}154\,11$ bis $1{,}350\,88$, und $s = 1{,}350\,88$ bis $1{,}557\,85$:

$$p = \frac{29375\,s - 29374}{100\,s + 14},\ p = \frac{35\,163\,s - 35\,036}{100\,s + 43},\ p = \frac{42\,908\,s - 42\,067}{100\,s + 92}.$$

MATTHIESSEN (a. a. O.) findet als Beziehung zwischen p und s:

$$s = 1{,}00035 + 0{,}00377657\, p + 0{,}000017565\, p,$$

und

$$p = -407{,}962 + 563{,}785\, s - 155{,}823\, s^2,$$

während Wohl auf folgendem Wege eine Gleichung abzuleiten sucht (B. 30, 455): Löste sich Zucker in Wasser ohne Contraction, so wäre das Volum von 1 g Lösung $V = p v_1 + (1 - p)$, wobei p den Procentgehalt der Lösung bedeutet, und v_1 das Volum des gelösten Zuckers, das $= \frac{1}{s_1}$ ist, wenn man mit s_1 dessen specifisches Gewicht bezeichnet; in Wirklichkeit findet man aber statt V ein Volum v, und $V - v$ oder $dv = p v_1 + (1 - p) - v$ ist die Raumveränderung. Aus Scheibler's Tafeln ergiebt sich für den Grenzfall der 100 procentigen Lösung $s_1 = 1{,}56145$, also $v_1 = \frac{1}{s_1} = 0{,}64035$ als Volum des flüssig gedachten Zuckers, und es ist daher

$$dv = 0{,}64035\, p + (1 - p) - v = 1 - 0{,}35965\, p - v.$$

Geht nun wirklich der Zucker als Flüssigkeit von constanter Dichte in Lösung, und tritt dann einfache Wirkung zwischen ihm und dem Wasser ein, so muss die auf den Rauminhalt bezogene Contraction $\frac{dv}{V}$ ein Product aus $\frac{p}{V}$ und $\frac{1-p}{V}$ sein, d. h. aus den in der Raumeinheit enthaltenen Antheilen Zucker und Wasser; bezeichnet α die Constante für die Wirkung zwischen Zucker und Wasser, so ist dann $\frac{dv}{V} = \alpha . \frac{p\,(1-p)}{V^2}$, demnach $dv = \alpha \frac{p\,(1-p)}{V}$ und $\alpha = \frac{dv . V}{p\,(1-p)}$

$$= \frac{(1 - 0{,}35965\, p)\,(1 - 0{,}35965\, p - 1/s)}{p\,(1-p)},$$

wobei s das specifische Gewicht der Lösung ist; als wahrscheinlichster Werth ergiebt sich $\alpha = 0{,}00303$. Setzt man $1 - \frac{1}{s} = 0{,}36965 = \sigma$, so ist die Contraction $dv = 0{,}00303 \frac{p\,(1-p)}{1 - \sigma p}$; nun ist $dv = 1 - \sigma p - v$, also $v = (1 - \sigma p) - \frac{0{,}00303\, p\,(1-p)}{1 - \sigma p}$, und der reciproke Werth, d. i. das specifische Gewicht der Zuckerlösung, $s = \frac{1 - \sigma p}{(1 - \sigma p)^2 - 0{,}00303\, p\,(1-p)}$. Diese Formel, die Wohl mit den thatsächlichen Beobachtungen vortrefflich über-

einstimmend fand, so dass die grösste Abweichung nur in einem Falle 0,0001 betrug, ist nach PLATO (Z. 50, 1007) bis zur dritten Decimale der Dichten zuverlässig, weicht aber über diese hinaus schon von den gemessenen Werthen ab, und reicht daher nicht aus, um den Zusammenhang zwischen Procentgehalten und Dichten mit voller Genauigkeit darzustellen; als rein empirische Annäherungsformel bewährt sich nach PLATO (Z. 50, 892) auch

$$10^5 (s - 1) = 387\, p + 1{,}42\, p^2 + 0{,}003\, p^3 + kp,$$

wobei kp ein Correctionsfactor ist, der sich für jeden Werth von p aus einer Curve ablesen lässt, die zur graphischen Ausgleichung der zunächst berechneten Näherungswerthe construirt wurde.

Als sehr annähernde Formel für die Beziehung zwischen specifischem Gewichte und Concentration der Lösung fand NATANSON (Z. Ph. 10, 748):

$$w - v = c \,.\, \frac{h}{1 + h} = c \,.\, k,$$

worin w und v das specifische Volumen des Lösungsmittels und der Lösung bedeuten, h die Concentration der Lösung, c eine bei gleichbleibendem Drucke und stetiger Temperatur constante Grösse, und k das Verhältniss der Masse des gelösten Körpers zu jener der Lösung; für $100\, k = 1$ bis 25 sinkt $\frac{c}{w}$ allmählich von 0,386 50 bis auf 0,383 59 herab.

Für concentrirte Lösungen, mit 1 bis 45 g Zucker in 100 ccm vermehrt sich nach PERIER (C. r. 108, 1202) das specifische Gewicht für die Zunahme von je 1 g ungefähr um 0,003 88, für Lösungen mit 45 bis 50 g bezw. 50 bis 100 g in 100 ccm um 0,003 72 bezw. 0,003 64. Für stark verdünnte Lösungen kann man, nach GROSHANS (Mon. III, 12, 1027), auf Grund der specifischen Gewichtszahlen eine Constante aufstellen, um die man sich das Volum des Lösungswassers, jeder erfolgenden Verdünnung entsprechend, vergrössert denken kann. KOHLRAUSCH und HALLWACHS (C. 93 b, 1044; Z. Ph. 12, 538) fanden, dass für sehr verdünnte Zuckerlösungen die Aenderungen des specifischen Gewichtes denen der Concentration nicht proportional verlaufen; bedeutet m den Moleculargehalt der Lösung (Grammäquivalente im Liter), v die Molecularverdünnung (Liter auf ein Grammäquivalent), s das specifische Gewicht, und φ das Volumen eines Grammmolecüles Zucker in Cubikcentimetern (berechnet unter der formalen Annahme, das Wasser ändere sein Volumen nicht, aus $\varphi = \frac{A}{Q}$, worin A das

Aequivalentgewicht des Zuckers und Q die Dichte des Wassers ist), so hat man für $t = 17{,}4^0$ C.:

m	v	$1000 \frac{s-1}{m}$	φ
0	—	133,8	209,0
0,001 25	800	133,8	208,7
0,002 5	400	133,1	208,7
0,005 0	200	133,0	209,4
0,01	100	133,0	209,5
0,02	50	132,8	209,5
0,05	20	132,7	209,7
0,1	10	132,5	209,8
0,2	5	131,8	210,0
0,5	2	131,0	210,7
1,0	1	131,0	211,5
2,0	0,50	128,9	213,6
3,0	0,33	126,6	215,9

und φ zeigt sich also fast constant, und nahezu gleich dem Molecularvolumen des Zuckers im festen Zustande; dies bestätigen auch weitere Ermittelungen Kohlrausch's (P. II, 56, 185) bei 6^0 C.:

m	φ	m	φ
0,0002	207,00	0,01	207,56
0,0006	207,30	0,03	207,70
0,0010	207,32	0,05	207,80
0,0020	207,41	0,10	208,00
0,0050	207,48	1,00	209,90
		5,00	215,90

und zu dem nämlichen Schlusse führen die Versuche von Schmidt (M. 11, 37):

Procent-gehalt	Spec. Gew. bei 17,5°	Molecular-volumen	Procent-gehalt	Spec. Gew. bei 17,5°	Molecular-volumen
1	1,003 880	209,83	20	1,083 234	210,60
2	1,007 788	209,85	25	1,105 995	210,92
3	1,011 725	209,88	30	1,129 586	211,22
4	1,015 691	209,91	40	1,179 358	211,97
5	1,019 686	209,95	50	1,232 748	214,49
10	1,040 104	210,13	75	1,383 342	215,67
15	1,061 278	210,35			

Es bleibt jedoch, wie OSTWALD besonders hervorhebt (Z. Ph. 6, 91), zu beachten, dass die Methode, die Differenz der Molecularvolume der Lösung und des Lösungsmittels als Molecularvolum des gelösten Stoffes zu betrachten, zuweilen zu negativen Werthen führt (indem das Lösungsmittel eine Volumabnahme erleidet), und deshalb in dieser Form nicht als allgemein zulässig gelten kann.

Die Abhängigkeit des specifischen Gewichtes s von der Normalität n der Lösungen bei 17,5° (bezogen auf Wasser von 17,5°) lässt sich nach ARRHENIUS für Lösungen mit 0 bis 30 Proc. bezw. 0 bis 70 Proc. Zucker durch die Gleichungen $s = 1 + 0{,}1328\, n - 0{,}0020\, n^2$, bezw. $s = 1 + 0{,}1313\, n$ darstellen, deren Werthe auf vier Decimalstellen genau sind.

Die specifischen Gewichte alkoholischer Zuckerlösungen bestimmte WEICKERT (Z. 33, 743); seine Tabelle bezieht sich jedoch nur auf Lösungen von 11 bis 24° Brix in Alkohol von 92 Proc. bei $t = 12^4/_9$° R., und diese Normaltemperatur muss genauestens eingehalten werden, da Abweichungen von $^1/_{10}$° R. schon erhebliche Differenzen im Gefolge haben.

Die Ergebnisse der einschlägigen Versuche von SCHEIBLER und von FLOURENS s. weiter unten bei „Löslichkeit“.

Siedepunkte. Die Siedepunkte von wässerigen Lösungen bestimmte zuerst GERLACH (Z. 13, 283):

Proc. Zucker:	10	20	30	40	50	60	70	80	90,8;
Temperatur:	100,4	100,6	101,0	101,5	102,0	103,0	106,5	112,0	130,0° C.

FLOURENS (C. r. 83, 150) giebt folgende Zahlen an:

Proc. Zucker:	67,25	79,50	85,00	88,50	91,20	92,25
Temperatur:	105	110	115	120	125	130° C.

DUPONT (Bl. Ass. 3, 1) fand nachstehende Werthe, die annähernd den beim Kochen des Zuckers in der Praxis üblichen Grenzpunkten entsprechen, nämlich der sogen. Fadenprobe, der kleinen und grossen Hakenprobe, der kleinen und grossen Pustprobe, und dem kleinen und grossen Bruche:

Proc. Zucker:	86	87	88	89	91	92,67	93,75
Temperatur:	109	110,5	112	116	121	122	128,5° C.

FRENTZEL endlich veröffentlichte eine neue, mit der GERLACH'schen ziemlich gut übereinstimmende Zahlenreihe (Z. 43, 266):

Proc. Zucker:	10	20	30	40	50	55	60	65	70	75	80	85
Temperatur:	101,1	100,3	100,6	101,1	101,9	102,4	103,0	103,9	105,3	107,3	110,5	114,2° C.

Werden in 80 procentigem Alkohol auf je 1 kg des in ihm

enthaltenen Wassers 110 g Zucker gelöst, so steigt der Siedepunkt nach STEUBER (C. 97 b, 1130) nur um 0,06°.

Löslichkeit und Natur der Lösung. Die Löslichkeit des Zuckers in reinem Wasser ist, wie seit langem bekannt, in hohem Grade von der Temperatur abhängig. Nach SCHEIBLER (Z. 22, 246) lösen sich in 100 Theilen Wasser:

Temperatur:	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50° C.
Proc. Zucker:	65,0	65,2	65,6	66,1	67,0	68,2	69,8	72,4	75,8	79,2	82,7

Nach FLOURENS (C. r. 83, 150) beträgt der Zuckergehalt von bei 0 bis 100° gesättigten Lösungen:

Temperatur ° C.	Zucker Proc.	Temperatur ° C.	Zucker Proc.	Temperatur ° C.	Zucker Proc.
0	64,7	35	68,8	70	76,1
5	65,0	40	69,75	75	77,2
10	65,5	45	70,8	80	78,35
15	66,0	50	71,8	85	79,5
20	66,5	55	72,8	90	80,6
25	67,2	60	74,0	95	81,6
30	68,0	65	75,0	100	82,5

Für den Zusammenhang zwischen Zuckerprocenten x und Temperaturen y, in Graden absoluter Temperatur gemessen, leitet hieraus HORSIN-DÉON (S. ind. 57, 674; J. fabr. 43, 37) die Gleichung ab:

$$0{,}1\,y^2 - xy + 2{,}5\,x^2 - 0{,}5\,y = 0.$$

Nach COURTONNE (C. r. 85, 959; Z. 27, 1035) sind viele der Zahlen von FLOURENS, — und um so mehr jene von ROPPE (S. B. 28, 373), die sich ihnen im Ganzen annähern, meist aber noch etwas über sie hinausgehen —, bedeutend zu hoch; auch zeigen sie unter einander an manchen Stellen erhebliche Abweichungen, die offenbar von der Benutzung zu weniger oder ungenauer Fundamentalwerthe herrühren. HERZFELD (Z. 42, 181 und 232) unternahm deshalb eine neue gründliche Bestimmung der Löslichkeit des Zuckers in Wasser; ein eigens construirter, mit Rührwerk versehener Apparat konnte beliebig lange auf constanter, bis 0,1° C. genauer Temperatur erhalten werden, und die frisch hergestellte Zuckerlösung, die für die jedesmalige Temperatur schwach über- oder untersättigt war, wurde in ihm mit möglichst viel Krystallzucker zusammengebracht, und in steter Bewegung er-

halten. Durch allmähliches Herabgehen von einer höheren oder durch ebensolches Ansteigen von einer niedrigeren Temperatur aus, bis zur gewünschten und constant erhaltenen, musste, indem entweder etwas Zucker auskrystallisirte oder in Lösung ging, ein übereinstimmendes Resultat erhalten werden. Die sorgfältigst angestellten Fundamentalversuche ergaben, dass sich in 100 Theilen gelöst finden:

bei ° C.:	5,2	19,15	28,8	49,53	59,4	99,45
Proc. Zucker:	65,17	66,65	68,31	72,23	74,33	82,76

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sich hieraus als allgemeine Formel der procentischen Löslichkeit y bei x^0 C.:

$$y = 64{,}1835 + 0{,}134\,77\; x + 0{,}000\,530\,7\; x^2,$$

und auf deren Grund wurde eine Tabelle entworfen (Z. 42, 773), der folgende Werthe entnommen sind (es stehen unter A die Grade C., unter B die Procente Zucker oder Grade Brix bei 17,5° C., unter C die specifischen Gewichte bei 17,5° C., unter D die Brix-Grade, und unter E die specifischen Gewichte bei den entsprechenden Lösungstemperaturen):

A	*B*	*C*	*D*	*E*
0	64,18	1,314 90	65,41	1,322 39
10	65,58	1,323 53	66,14	1,326 87
20	67,09	1,332 72	66,93	1,331 74
30	68,70	1,342 73	67,81	1,337 18
40	70,42	1,353 53	68,73	1,342 92
50	72,25	1,365 15	69,72	1,349 12
60	74,18	1,377 55	70,77	1,355 74
70	76,22	1,390 83	—	—
80	78,36	1,404 93	—	—
90	80,61	1,419 96	—	—
100	82,97	1,435 94	—	—

Die Angabe Maumené's, dass ein Theil Wasser bei 15° drei Theile Zucker auflöse, ist nach Herzfeld's Versuchen, ebenso wie nach den früheren von Scheibler (Z. 22, 246), Feltz (Z. 24, 174), Marschall (Z. 20, 339), Courtonne (A. ch. V, 12, 569), und Flourens (C. r. 83, 150), entschieden unrichtig; nach Herzfeld's Tabelle enthält die bei 15° gesättigte Lösung 66,33 Proc. Zucker und erst die bei 64° gesättigte 74,98 Proc., also drei Theile Zucker auf einen Theil Wasser. Das specifische Gewicht der bei

15° gesättigten Lösung, das MICHEL und KRAFFT (A. ch. III. 41, 471) zu 1,345 082, ANTHON (Z. 18, 615) zu 1,3272 bestimmt hatten, beträgt nach HERZFELD (a. a. O.) bei 15° C. 1,329 27, und bei 17,5° C. 1,328 04.

Nach Untersuchungen von PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 16, R. 280) und von NUGUES (Bl. Ass. 10, 22), lösen 100 Theile Wasser bei 27° C. 213,5 Theile, und bei 18° C. 203,96 Theile Zucker, die Lösungen enthalten demnach bei 27° 68,8 Proc., und bei 18° 67,1 Proc.; diese Zahlen stimmen mit den entsprechenden HERZFELD's, 68,21 bezw. 66,78 Proc., gut überein. MATEGCZEK hatte für die gesättigten Lösungen bei 17,5 und 30° 66,67 und 67,60 Proc. gefunden (Z. 24, 1051); PELLET giebt für 15,5 und 25° 66,4 und 68,0 Proc. an (Bl. Ass. 15, 346), MATTHIESSEN für 21° 68,34 Proc.

Bezeichnet man mit A die Temperaturen, mit B die in 100 Theilen Lösung enthaltenen Gewichtsprocente Zucker, mit C die von 100 Theilen Wasser gelöste Zuckermenge, mit D die auf einen Theil gelösten Zucker entfallende Wassermenge, und mit E die specifischen Gewichte bei 17,5° C., so ergiebt sich aus HERZFELD's Tabellen:

A	B	C	D	E
0	64,18	179,2	0,5580	1,314 90
5	64,87	184,7	0,5414	1,319 20
10	65,58	190,5	0,5249	1,323 53
15	66,30	197,0	0,5076	1,328 04
20	67,09	203,9	0,4904	1,332 72
25	67,89	211,4	0,4730	1,337 68
30	68,70	219,5	0,4556	1,342 73
35	69,55	228,4	0,4378	1,348 05
40	70,42	238,1	0,4200	1,353 53
45	71,32	248,7	0,4021	1,359 23
50	72,25	260,4	0,3840	1,365 15
55	73,20	273,1	0,3662	1,371 24
60	74,18	287,3	0,3481	1,377 55
65	75,18	302,9	0,3301	1,384 04
70	76,22	320,5	0,3120	1,390 83
75	77,27	339,9	0,2942	1,397 72
80	78,36	362,1	0,2762	1,404 93
85	79,46	386,8	0,2585	1,412 25
90.	80,61	415,7	0,2406	1,419 96
95	81,77	448,6	0,2229	1,427 78
100	82,97	487,2	0,2053	1,435 94

Die Löslichkeit des Zuckers in Wasser von 14 bis 18° C. wird nach Scheibler (Z. 17, 449) durch die Gegenwart kleiner Mengen schwefelsaurer, salpetersaurer, salzsaurer und kohlensaurer Alkalien nur unbedeutend beeinflusst; diese Salzlösungen nehmen insgesammt etwas weniger Zucker auf, als reines Wasser, und zwar die kaliumhaltigen wieder etwas mehr als die entsprechenden natriumhaltigen (Näheres s. weiter unten).

Für unreine Zuckerlösungen, wie sie in der zuckertechnischen Praxis vorkommen, deren Trockensubstanz also zu nur 99 bis 56 Theilen aus Zucker besteht, ist die auf je einen Theil Wasser gelöste Zuckermenge von der Temperatur, sowie von der Menge und Beschaffenheit des Nichtzuckers abhängig; bei Reinheiten unter 75 fand sie Claassen (Z. 52, 979; D. Z. 27, 1675) stets grösser als die für reines Wasser gültige, und desto grösser, je mehr Nichtzucker vorhanden ist. Der Einfluss gegebener Mengen Nichtzucker wächst mit der Temperatur; so z. B. findet man für 60 Reinheit, bei 20, 35, 50, 60, 70 und 80° C. auf einen Theil Wasser 2,3, 2,8, 3,4, 4,1, 4,8 und 5,8 Theile Zucker gelöst, während reines Wasser nur 2,0, 2,3, 2,6, 2,9, 3,2 und 3,6 Theile aufnimmt; die Sättigungscoëfficienten betragen also 1,15, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, und 1,6. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten auch Roppe (S. B. 28, 373) und Fradiss (Bl. Ass. 20, 928); nach Letzterem findet man in Lösungen von 99 bis 58 Reinheit, bei 35 bis 95° C., auf einen Theil Wasser Theile Zucker gelöst:

Reinheit	Bei 35°	Bei 40°	Bei 50°	Bei 60°	Bei 70°	Bei 80°	Bei 90°	Bei 95°
99	2,28	2,38	2,60	2,86	3,20	3,62	4,15	4,48
90	2,34	2,45	2,66	2,94	3,29	3,73	4,27	4,61
80	2,53	2,64	2,88	3,17	3,55	4,01	4,60	4,97
70	2,77	2,89	3,13	3,47	3,89	4,40	5,04	5,44
60	3,02	3,15	3,44	3,79	4,24	4,80	5,50	5,94
58	3,07	3,20	3,50	3,85	4,31	4,87	5,59	6,63

Für bei 20° gesättigte Zuckerlösungen stellten auch Geese und Schnell (C. Z. 11, 1104) eine Tabelle auf, in der einige Werthe von Herzfeld, Claassen, und Schukow mitbenutzt sind; die den noch weiter unten zu besprechenden Untersuchungen Schukow's entnommene Zahl gilt jedoch für 30°, und ist, weil nicht durch Inversions-Polarisation corrigirt, wohl etwas zu hoch:

Auf 1 Theil Wasser		Sättigungs-Coëfficient	Reinheit	
Nichtzucker	Zucker			
0,00	2,03	1,00	100,0	(HERZFELD).
1,40	2,34	1,15	62,0	(CLAASSEN).
1,55	2,38	1,17	60,5	"
1,59	2,41	1,18	60,2	"
1,76	2,44	1,20	58,1	
1,82	2,63	1,20	59,1	(SCHUKOW).
2,04	2,65	1,20	56,0	
2,23	2,72	1,34	55,0	
2,60	2,93	1,44	53,0	

Mit steigendem Gehalte an Nichtzucker wächst also auch hier die Löslichkeit des Zuckers erheblich und sehr regelmässig; zu prüfen bleiben jedoch noch die Einflüsse der Ueber- und der Untersättigung, sowie die der Temperatur (s. auch unten, bei Melassenbildung).

Sehr bemerkenswerth ist die besondere Neigung des Zuckers zur Bildung übersättigter Lösungen, namentlich wässeriger; so z. B. vermag man bei 64° gesättigte 75procentige Lösungen, wenn man sie rasch auf 15° abkühlt, und vor Staub und Erschütterungen geschützt stehen lassen kann, bei letzterer Temperatur lange Zeit flüssig zu erhalten (PLATO, Z. 50, 996). Als Ursache dieser Erscheinung betrachten POTILITZIN (Bl. III, 6, 213), JAKOWKIN (C. 98b, 252), NICOL (C. 98, 304), und Andere, den theilweisen oder gänzlichen Uebergang des Zuckers in Hydrate, die leichter löslich sind als er selbst. MAUMENÉ behauptet, dass unter Umständen sogar das Zehnfache jener Menge gelöst bleiben könne, die sich aus den Versuchen SCHEIBLER's ergiebt. Versetzt man concentrirte, wässerige Zuckerlösung mit starkem Alkohol, so scheidet sich ein Theil des Zuckers aus, und die überstehende klare Lösung ist übersättigt (SOSTMANN, Z. 22, 837); die Ausscheidung des so in Lösung gehaltenen Zuckers lässt sich mit Sicherheit nur durch Zusatz von absolutem Alkohol erzielen: der Zucker fällt dabei als zähe amorphe Masse aus, die erst nach einiger Zeit krystallinisch wird. Das Einbringen kleiner Mengen von Zuckerkrystallen in die übersättigte Lösung, das schon LAMPADIUS (A. ch. I, 38, 76) empfahl, führt zwar bei alkoholischen und methylalkoholischen Lösungen zum Ziel (MARGUERITE, J. fabr. 1869, 22; GUNNING, N. Z. 21, 340), nicht aber, oder wenigstens nicht regelmässig, bei wässerigen; beim Eindampfen einer gesät-

tigten Lösung krystallisirt daher auch nicht stets die dem verdampften Wasser äquivalente Zuckermenge aus, wie dieses FLOURENS (C. r. 83, 150; Z. 26, 737) den älteren Behauptungen DUTRÔNE's gegenüber festgestellt hat.

Abweichend von anderen krystallisirten Stoffen (namentlich Salzen) löst sich krystallisirter Zucker anfangs zwar rasch, dann aber, selbst bei fortwährendem Umrühren, nur sehr langsam bis zur Sättigung, und zwar ist nach NOYES und WHITNEY (Z. Ph. 23, 692) die Auflösungs-Geschwindigkeit in jedem Augenblicke proportional der Differenz zwischen der Concentration der bereits vorhandenen und jener der gesättigten Lösung; bei amorphem Zucker aber beginnt die Lösung anfangs langsam, und erst nach völliger Durchweichung, schreitet dann gleichmässig, bis weit über die Sättigungsconcentration hinaus fort (und zwar desto weiter und schneller, je grösser der Ueberschuss an amorphem Zucker und je geringer dessen absolute Menge ist), und führt schliesslich zur Ausscheidung kleiner Krystalle, worauf die Concentration rasch bis zu jener des entsprechenden Sättigungspunktes fällt. Aus diesen Thatsachen schliesst WULFF (Z. 37, 918), dass Zucker nur in der amorphen Modification in der Lösung vorhanden sei, d. h. dass diese in Wahrheit keine echte Lösung, sondern eine Mischung von amorphem Zucker und Wasser darstelle, deren Molecüle, da eine Grenze der Löslichkeit fehlt, als nach allen Verhältnissen mischbar anzusehen seien. Als Beweise dieser Anschauung führt WULFF an:

1. Den continuirlichen Uebergang des festen amorphen Zuckers in wässerige Lösung, und der verkochenden wässerigen Lösung in amorphen Zucker (sogen. Bonbonmasse).
2. Die übereinstimmende Rechtsdrehung des gelösten und des festen amorphen Zuckers (s. weiter unten).
3. Die Verzögerungen, die beim Lösen und Krystallisiren in der Nähe des Sättigungspunktes eintreten, indem die krystallisirte Form in die amorphe übergehen muss, und umgekehrt.
4. Den oft schon grossen Einfluss ganz geringer Beimengungen auf das Krystallisationsvermögen der Lösungen.
5. Die Verzögerung oder das Ausbleiben der Krystallisation bei zu raschem oder zu weitem Abkühlen concentrirter Lösungen, und die Förderung der Krystallisation solcher bereits ausgekühlter Lösungen durch öfteres mässiges Anwärmen.

Auf einige dieser Beweise, sowie auf mehrere andere Gründe, die die Annahme WULFF's zu bestätigen scheinen, wird noch später zurückzukommen sein; gewisse von DEGENER erhobene Einwände (D. Z. 21, 1817) sind, nach WULFF, als völlig belanglos jedenfalls zurückzuweisen (D. Z. 21, 2027).

In absolutem Alkohol löst sich der Zucker nur sehr wenig, nämlich in 80 Theilen, bei Siedetemperatur. Die Löslichkeit in verdünntem Alkohol hat SCHEIBLER gemessen (Z. 22, 246):

Alkohol Volumproc.	Temperatur	Spec. Gewicht bei 17,5° C.	100 ccm Lösung enthalten Zucker g
10	0	1,2991	80,7
	14	1,3000	81,5
	40	—	95,4
20	0	1,2360	74,2
	14	1,2662	74,5
	40	—	90,0
30	0	1,2293	65,5
	14	1,2327	67,9
	40	—	82,2
40	0	1,1823	56,7
	14	1,1848	80,0
	40	—	74,9
50	0	1,1294	45,9
	14	1,1305	47,1
	40	—	63,4
60	0	1,0500	32,9
	14	1,0582	33,9
	40	—	49,9
70	0	0,9721	18,2
	14	0,9746	18,8
	40	—	31,4
80	0	0,8931	6,4
	14	0,8953	6,6
	40	—	13,3
90	0	0,8369	0,7
	14	0,8376	0,9
	40	—	2,3
97,4	0	0,8062	0,1
	14	0,8082	0,4
	40	—	0,5

Flourens (C. r. 83, 150) fand folgende Zahlen, wobei unter A die Alkoholprocente der Lösung stehen, unter B, B_1, B_2 die specifischen Gewichte bei 17,5°, und unter C, C_1, C_2 die Gramm Zucker in 100 ccm der bei 0°, 14°, bezw. 40° bereiteten Lösungen:

A	B	C	B_1	C_1	B_2	C_2
0	1,3248	85,8	1,3258	87,5	—	105,2
10	1,2991	80,7	1,3000	81,5	—	95,4
20	1,2360	74,2	1,2662	74,5	—	90,0
30	1,2293	65,5	1,2327	67,9	—	82,2
40	1,1823	56,7	1,1848	58,0	—	74,9
50	1,1294	45,9	1,1305	47,1	—	63,4
60	1,0500	32,9	1,0582	33,9	—	49,4
70	0,9721	18,2	0,9746	13,8	—	31,4
80	0,8934	6,4	0,8953	6,6	—	13,3
90	0,8369	0,7	0,8376	0,9	—	2,3
97,4	0,8062	0,08	0,8082	0,36	—	0,5

Nach Pellet (Bl. Ass. 15, 346) enthalten Lösungen in Alkohol von 0 bis 100 Proc. bei 15 bis 16° C. in je 100 g an Grammen Zucker:

Alkohol Proc.	Zucker g	Alkohol Proc.	Zucker g
0	66,40	55	39,30
5	65,25	60	34,30
10	64,00	65	28,10
15	62,70	70	21,90
20	61,20	75	13,70
25	59,45	80	8,00
30	57,00	85	3,30
35	54,50	90	0,95
40	51,60	95	0,15
45	48,25	100	0,00
50	44,00		

Bei 25° sind die Zahlen für Alkohol von 0 bis 80 Proc. 68,0, 65,1, 62,0, 58,3, 52,7, 45,9, 36,5, 23,7, und 9,9 g Zucker.

Nach Casamajor (N. 40, 1029) lösen 100 ccm Alkohol von 50, 75, 80, 82,4, 84, 85, 92 Proc. je 49,9 13,01, 6,83, 5,02, 3,80, 3,17, 0,572 g Zucker, nach Lindet (C. r. 110, 795; Z. 40, 405)

100 ccm Alkohol von 80, 85, 90 und 95 Proc. je 6,20, 2,33, 1,00, und 0,30 g Zucker.

Genaue Zahlen für die Löslichkeit des Zuckers in Wasser-Alkohol-Gemischen bei 14° C. gab SCHREFELD an (Z. 44, 971); bezeichnet *A* die Gewichtsprocente, *Z* die Procente Zucker, und *M* jene in Grammen ausgedrückte Zuckermenge, die je 100 g des Wasser-Alkohol-Gemisches lösen, so hat man:

A	*Z*	*M*	*A*	*Z*	*M*
0	66,20	195,8	55	32,80	48,8
5	64,25	179,7	60	26,70	36,4
10	62,20	164,6	65	19,50	24,2
15	60,40	152,5	70	12,25	13,9
20	58,55	141,2	75	7,20	7,7
25	56,20	128,3	80	4,05	4,2
30	54,05	117,8	85	2,10	2,1
35	51,25	105,3	90	0,95	0,09
40	47,75	91,3	95	0,15	0,01
45	43,50	76,6	100	0,00	0,00
50	38,55	62,7			

Folgende Ziffern sind einer für $t = 14^0$ ermittelten Tabelle von URBAN (C. Z. 6, 637) entnommen, in der bedeutet: *A* den Procentgehalt des benutzten Weingeistes, *B C D* die Procente Alkohol, Wasser, und Zucker in der gesättigten Zuckerlösung, und *E* die von 100 g des Weingeistes gelösten Gramme Zucker:

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
25	11,0	32,8	56,2	128,3	60	44,0	29,3	26,7	36,4
30	13,8	32,1	54,1	117,8	65	52,3	28,3	19,5	24,2
35	17,5	31,7	51,3	105,3	70	61,4	26,3	12,3	14,0
40	20,9	31,4	47,8	91,6	75	69,6	23,2	7,2	7,7
45	25,5	31,0	43,4	76,7	80	76,7	19,2	4,1	4,2
50	30,7	30,7	38,6	62,9	85	83,2	14,7	2,1	2,1
55	37,0	30,2	32,8	48,8					

Für die Löslichkeit bei höheren Temperaturen stellte PELLET eine Tafel auf (a. a. O.), in der die Werthe der ersten Spalte die in 100 ccm der Lösungen enthaltenen Cubikcentimeter Alkohol angeben, und die Uebrigen die bei 0 bis 40° gelösten Volumprocente Zucker:

Alkohol ccm	Gelöst bei				
	0°	10°	20°	30°	40°
0	85,5	87,3	88,3	91,8	94,2
10	80,7	82,5	85,0	87,0	90,0
20	74,2	76,5	79,0	82,0	84,0
30	65,5	68,0	71,0	74,0	77,5
40	56,7	59,0	62,0	65,5	69,0
50	45,9	48,5	52,0	55,6	60,0
60	32,9	35,5	39,0	42,5	47,5
70	18,2	20,0	22,5	26,0	31,0
80	6,4	7,2	8,1	10,1	14,0
90	0,7	0,8	1,1	1,6	2,3
100	0,08	0,15	0,25	0,36	0,50

Entgegen seiner früheren Angabe erkannte auch SCHEIBLER (B. 24, 434) es für zweifellos, dass alle alkoholischen Lösungen weniger Zucker enthalten, als das in ihnen vorhandene Wasser für sich aufzunehmen im Stande wäre. BODLÄNDER (Z. Ph. 7, 308) stellte fest, dass der Alkohol nicht, wie z. B. noch DEGENER annimmt (D. Z. 21, 1747), etwa einen besonderen chemischen oder physikalischen Einfluss auf den Zucker oder das Wasser ausübe, sondern allein durch Verdünnung des letzteren, also durch Ausbreitung des Lösungsmittels über einen grösseren Raum wirke; für gleiche Volumina bei gleicher Temperatur gesättigter, verschiedenprocentiger, wässerig-alkoholischer Zuckerlösungen, ist das Verhältniss $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$, worin W die Wasser- und S die gelöste Zuckermenge bedeutet, annähernd constant, und variirt für die von SCHEIBLER untersuchten Lösungen nur zwischen 10,3 und 11,0.

Uebersättigte alkoholische Lösungen halten nach PELLET (Bl. Ass. 15, 346) und URBAN (C. Z. 6, 637) den Zucker hartnäckig zurück; so z. B. schieden Lösungen von 268 g Zucker in 125 ccm Wasser, die mit 62, 125 und 200 ccm absoluten Alkohols versetzt waren, erst am 7. Tage einigen, und erst am 17. Tage allen überschüssigen Zucker in schönen Krystallen ab, und Lösungen in 64 procentigem Alkohol verloren ihren Uebersättigungszustand trotz täglich mehrmaligen Schüttelns erst nach drei Wochen, — es sei denn, dass Zuckerstaub zugefügt wurde.

Methylalkohol von 83,5 und 92,5 Proc. nimmt, nach CASAMAJOR (a. a. O.), sowie nach SCHEIBLER (B. 19, 2872), für je 100 ccm 3,43 und 0,44 g Rohrzucker auf; LOBRY DE BRUYN

(Z. Ph. 10, 784) fand, dass 100 g reiner Methylalkohol bei 19° C. 1,18 g Zucker lösen. Nach LINDET (C. r. 110, 795) lösen 100 ccm reiner Methylalkohol 0,40 g Zucker; GUNNING und VAN EKENSTEIN (Bl. B. 4, 318; Chz. 15, R. 82) fanden für 100 ccm Methylalkohol von 100, 95, 90 und 80 Proc., bei 15° C., 0,30, 0,45, 1,60 und 33,80 g Zucker, und für 100 ccm käuflichen Holzgeist, bei 15° C. für 100, 90 und 80 Proc. Gehalt, 0,42, 2,25 und 5,20 g Zucker.

Glycerin von 24° Bé. löst nach WEILER (Z. 14, 282) bei 82° C. 33,5 Proc., bei 100° C. 49 Proc. Zucker; VOGEL (Bl. I, 10, 70) giebt an, dass ein Theil Zucker 2,5 Theile Glycerin zur Auflösung erfordere. Wasserfreies, d. h. geschmolzenes krystallisirtes Glycerin nimmt nach KARCZ (Ö. 23, 21) zwar Zuckersyrupe auf, löst aber festen krystallisirten Zucker gar nicht. Nach STROHMER und STIFT (Ö. 24, 41) sind jedoch die Beobachtungen von KARCZ ungenau, und 100 g wirklich wasserfreies Glycerin (was das krystallisirte Glycerin keineswegs immer ist!) vom specifischen Gewichte 1,263 bei 17,5° lösen bei 20° C. 3,947 g Rohrzucker; es lösen ferner je 100 g Glycerin von 90,0, 97,33, 95,66, 95,0, 94,0, 92,0 Proc. (spec. Gewichte 1,259 47, 1,256 21, 1,251 08, 1,249 32, 1,246 06, 1,240 92) bei 20° C., binnen vier Tagen, je 2,992, 4,228, 5,322, 5,619, 6,236, 7,639 g Rohrzucker. Der Zucker geht hierbei anfangs nur langsam in Lösung, wird aber, einmal gelöst, sehr fest gehalten, so dass z. B. beim Abkühlen stark übersättigte Lösungen entstehen.

In Invertzuckerlösung zeigt Zucker eine bedeutende Löslichkeit, die mit der Concentration rasch ansteigt, und ihr Maximum erreicht, wenn die gelösten Mengen Zucker und Invertzucker gleich gross sind; solche Mischungen bleiben auch bei längerem Stehen in der Kälte völlig klar und lassen keine Saccharose auskrystallisiren (HERZFELD und MÖLLER, Z. 45, 693). Eine ähnliche aber viel intensivere Wirkung als der Invertzucker selbst sollen dessen Ueberhitzungs- und „Entwässerungs"-Producte ausüben (WENDELER, D. Z. 27, 1390).

In heisser absoluter Essigsäure löst sich, nach SCHIFF (A. 244, 19), Rohrzucker leicht auf, fällt aber beim Erkalten grösstentheils unverändert wieder aus; Essigsäure von bloss 97 bis 98 Proc. nimmt aber auch in der Kälte schon viel Zucker auf, und es entstehen dicke zähflüssige Syrupe, die beim Erwärmen Acetylderivate des Zuckers liefern.

Wie betreffs der Glykose und Fruktose ist auch betreffs des

Rohrzuckers die Annahme gemacht worden, es sei ihm eine schwach „saure Natur“, und dem entsprechend Dissociations-Fähigkeit zuzuschreiben. Näher kann auf diese Hypothese erst weiter unten, bei Besprechung der Gesetze der Inversion, eingegangen werden, und an dieser Stelle sei nur bemerkt, dass man als Dissociations-Constante bei 20,7° $1,05 \times 10^{-13}$, oder (auf Grund anderer Versuche) bei 10,5° 7×10^{-14} und bei 39,8° $41,8 \times 10^{-14}$ berechnet hat (KULLGREN, Z. Ph. 41, 413 und 421).

Zähigkeit (Viskosität); Transpiration; Innere Reibung. Bezeichnet man die Durchflusszeit eines Volumens Wasser durch eine gegebene Capillarröhre bei t^0 mit 1, so hat man für eine Zuckerlösung mit 26,048 g in 100 ccm als specifische Zähigkeit *Zt*, nach BURKHARD (Z. 24, 199):

t	*Zt*	*t*	*Zt*
16	2,7614	23	1,9212
17	2,6021	24	1,8352
18	2,4603	25	1,7595
19	2,3328	26	1,6887
20	2,2147	27	1,6346
21	2.1095	28	1,5651
22	2,0218		

Mit steigender Temperatur nimmt also die specifische Zähigkeit sehr rasch ab, und zwar ist hierbei + 1° C. schon von grossem Einflusse. Dieser zeigt sich daher auch bei allen Erscheinungen, die von der specifischen Zähigkeit in irgend welcher Abhängigkeit stehen; so z. B. fand BRENDEL (Z. 43, 1088), dass durch ein gegebenes Filtrirpapier binnen einer Minute folgende Mengen 60 procentiger Zuckerlösung flossen:

bei ° C.:	2,3	8,0	21,0	30,0	40,0	47,0	60,0
g Lösung:	3,1	9,7	22,0	37,3	66,8	91,2	146,8,

es wuchs also die Filtrationsfähigkeit erheblich mit steigender Temperatur, und zwar namentlich innerhalb der Grenzen $t = 0$ bis 30°.

Bei wechselnder Concentration gilt nach ARRHENIUS (Z. Ph. 1, 285) die Beziehung $z = A^x$, worin A eine Constante, und x die Concentration, in Bruchtheilen von jener der Normallösung ausgedrückt, bedeutet; setzt man bei $t = 0°$ bezw. 25, für Wasser $z = 1$, so beträgt für Zuckerlösung A bei 0° 1,068, und bei 25° 1,046. Die relative innere Reibung ist also grösser wie die des

reinen Wassers, doch zeigen die einzelnen Zahlen keine einfachen Beziehungen; die von HOSKING mit grosser Sorgfalt für Lösungen von 1 bis 40 Proc. bei $t = 0$ bis 90° gemessenen Werthe, lassen solche auch nicht hervortreten (Z. Ph. 33, 760).

Auf die specifische Zähigkeit des Wassers bei 20° als Einheit bezogen fand BURKHARD (a. a. O.) folgende Werthe für Z_{20}:

Proc. Zucker	Z_{20}	Proc. Zucker	Z_{20}
1	1,0245	10	1,3312
2	1,0521	15	1,5644
3	1,0797	20	1,8895
4	1,1104	25	2,3497
5	1,1478	30	3,0674

Wie auch aus diesen Zahlen hervorgeht, steht die Transpirationszeit mit dem Procentgehalte der Lösung in keinem stetigen Zusammenhange. Während z. B. reines Wasser bei 20° eine Transpirationsdauer von 163 Secunden ergab, ist diese bei einer fünfprocentigen Zuckerlösung nur um 24 Secunden länger, beträgt aber bei einer 21 procentigen schon das Doppelte, bei einer 30 procentigen sogar das Dreifache. Schon geringe Zusätze von Salzen sind von bedeutendem Einflusse; alle Natriumsalze verlängern die Dauer; alle Kaliumsalze (ausser salpetersaurem Kalium und Chlorkalium), und zwar besonders die organischen (ausser oxalsaurem Kalium) haben dieselbe Wirkung, aber stets etwas schwächer als die entsprechenden Natriumverbindungen. Invertzucker und Asparagin ergaben nur geringe Unterschiede; Zuckerkalk und Eiweiss bewirkten, bei fünfprocentigem Zusatze, eine Erhöhung auf das Doppelte, Gummi aber auf das Fünffache der oben erwähnten Zahl.

Nach RUDORF (Z. Ph. 43, 256) beträgt für Lösungen der Normalität $n = 1{,}50$, 0,25, 0,125, 0,062, und des specifischen Gewichtes 1,0650, 1,0322, 1,0160, 1,0077, 1,0036, $Z = 1{,}4028$, 1,1622, 1,0659, 1,0198, 0,0062; es ist demnach ersichtlich, dass weder die ARRHENIUS'sche Formel $z = A^{x}$, noch eine (directen Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Concentration voraussetzende) Linearformel $z = 1 + \alpha . n$ den Beobachtungen genügend entsprechen. Offenbar ist die innere Reibung ein, durch verschiedene Ursachen, z. B. durch die Anziehung zwischen Zucker und Wasser, sehr verwickelt gestaltetes Phänomen, das sich ausreichender theoretischer Behandlung noch entzieht, wenngleich das ungefähre Zutreffen der Linearformel, und das annähernde Zusammen-

stimmen der Werthe für innere Reibung und Gefrierpunkts-Erniedrigung (s. unten) eine solche als möglich erscheinen lassen.

Da die Versuche von BURKHARD, wie auch die in manchen Richtungen mit ihnen übereinstimmenden von GROBERT und DÉMICHEL (Bl. Ass. 16, 454) zur Klärung der auch für die Praxis der Zuckerindustrie sehr wichtigen Viscositäts-Frage nicht ausreichen, stellte CLAASSEN neue Untersuchungen auf viel umfangreicherer Grundlage an (Z. 48, 535; Chz. 21, R. 163).

Für reine Zuckerlösungen ist die Viscosität V wesentlich abhängig von der Temperatur und der Concentration. Legt man als Vergleichslösung die bei 30° C. gesättigte zu Grunde, die auf 100 Theile Wasser 219 Theile Zucker enthält, also aus 31,3 Proc. Wasser und aus 68,7 Proc. Zucker besteht, und misst man mit einem ENGLER'schen Viscosimeter die Auslaufszeiten T von 100 ccm in Secunden, so ist bei

	T		T
16°	476	42°	86
21°	330	51°	54
25°	246	61°	39
30°	163	71°	30,
37°	114		

es nimmt also V oberhalb 50° etwas ab, unterhalb 50° aber mit fallender Temperatur stark und rasch zu. Sind die Lösungen nicht gesättigt, sondern enthalten bei 30° auf 100 Theile Wasser weniger oder mehr wie 219 Zucker, so ergeben sich folgende Werthe für die Auslaufzeiten und die relativen Viscositäten (auf $V = 100$ der Vergleichslösung bezogen):

Zucker auf 100 Thle. Wasser	T	V (relativ)
100	22	13
160	47	29
188	88	54
219	164	100
224	187	114
230	217	132
236	248	151
242	280	171
248	318	194
256	373	227
270	464	283

Für verdünnte Lösungen ist also V kleiner wie für die Vergleichslösung, für übersättigte wächst V sehr stark und rasch, und annähernd proportional dem Uebersättigungszustande; Rohrzucker selbst steigert also die Viscosität der Lösungen in hohem Grade (und zwar in höherem wie andere, ähnlich wirkende Zuckerarten, z. B. Trauben- und Invertzucker).

Für bei höheren Temperaturen gesättigte und untersuchte Lösungen fand CLAASSEN nachstehende Vergleichszahlen:

Zucker auf 100 Thle. Wasser	Proc. Wasser und Proc. Zucker der Lösung		Temperatur	T
201	33,3	66,7	17	180
206	32,7	67,3	22	161
229	30,4	69,6	35	110
273	26,8	73,2	55	63
294	25,4	74,6	63	55
323	23,6	76,4	71	51

es überwiegt also der V vermindernde Einfluss der Temperatur weitaus den V steigernden der Concentration, der oberhalb 60° überhaupt fast ganz zurücktritt, und im Ganzen ergiebt sich V desto kleiner, je höher die Sättigungs- und Versuchs-Temperatur liegt.

Bei unreinen Zuckerlösungen, die durch Versetzen der bei 30° gesättigten Vergleichslösung mit verschiedenen Mengen (2,5 bis 20 Proc.) von Nichtzuckerstoffen in getrocknetem und Krystallwasser-freiem Zustande bereitet wurden, ergaben sich folgende relative Viscositäten: (s. Tabelle auf S. 1103).

Wie ersichtlich ist, vermindern nur die drei zuerst angeführten Salze V etwas, alle übrigen aber wirken erhöhend, und zwar die Calcium-Salze stärker als die Natrium-, und diese stärker als die Kaliumsalze, ferner die Alkalien und alkalischen Salze stärker als die neutralen, und diese stärker als die sauren. Da die wässerigen Lösungen der Salze für sich kaum viscöser sind als Wasser selbst, so scheint ihre Wirkung darauf zu beruhen, dass Saccharate oder deren Doppelverbindungen entstehen, und es wäre hiernach leicht verständlich, dass der Einfluss der Alkalien ein besonders grosser, weniger leicht, dass der des Kaliumcarbonates grösser als der des Kaliumhydrates ist; bei einigen Salzen kann aber auch die Eigenschaft, viel Wasser zu binden, in Betracht kommen, da hierdurch die verbleibende Zuckerlösung zu einer übersättigten wird. Rohrzucker (und etwas schwächer Traubenzucker) steigert

Zusatz	10 Proc.	5 Proc.	4,5 Proc.	2,5 Proc.	20 Proc.
Kaliumnitrat . . .	71	84	—	—	—
Chlorkalium	88	—	—	—	—
Kaliumbisulfat. . .	97	107	—	—	—
Kaliumacetat . . .	149	126	—	115	—
Kaliumoxalat . . .	150	—	—	—	—
Kaliumbutyrat. . .	160	—	—	—	—
Kaliumtartrat . . .	160	—	—	—	—
Chlornatrium . . .	182	—	—	—	—
Kaliumhydrat . . .	271	—	—	—	—
Kaliumcarbonat . .	300	—	—	—	—
Chlorcalcium . . .	450	—	—	—	—
Soda	1140	—	—	—	—
Kaliumbicarbonat .	—	104	—	—	—
Natriumacetat . . .	—	170	—	—	—
Calciumacetat . . .	—	203	—	—	—
Kaliumsulfit	—	—	135	119	—
Kaliumbisulfit . . .	—	—	—	104	—
Kaliumsulfat . . .	—	—	—	114	—
Kaliumphosphat . .	—	—	—	118	—
Natriumbicarbonat .	—	—	—	125	—
Aetzkalk	—	—	—	—	327
Traubenzucker. . .	187	—	—	—	—
Rohrzucker	202	—	—	—	—

V auch hier, und steht in dieser Richtung nur den Alkali-Hydraten und -Carbonaten, sowie den Calciumsalzen nach; übertroffen werden aber auch diese noch von den in den Melassen vorhandenen Nichtzuckerstoffen. Gemische von Salzen, Nichtzucker, Rohrzucker u. s. f., wirken im Ganzen additiv, d. h. V steigt annähernd proportional der Menge der Zusätze und dem Sinken der Reinheit. Fällt die Temperatur, so nimmt V stark und rasch zu, steigt sie, so tritt der Einfluss der Concentration und auch der Qualität der Zusätze stark zurück; mässige Alkalitäten (0,07 — 0,18) sind schon bei 33° und noch mehr bei 48° kaum mehr von Einfluss, namentlich wenn sie nicht von Calciumsalzen herrühren.

Fügt man Salze oder Nichtzucker zu übersättigten Zuckerlösungen, so steigt V proportional dem Uebersättigungszustande und der sinkenden Reinheit stark an, und wird bei gegebenem Uebersättigungszustande desto grösser, je geringer die Reinheit ist; bei hoher Temperatur treten die Differenzen weniger scharf hervor, bei tiefer wachsen sie rasch an.

Mit den Ergebnissen CLAASSEN's stimmen zum grössten Theile auch die von GRÖGER (Ö. 27, 319; 28, 494) und von PRINSEN-GEERLIGS (D. Z. 27, 1270) überein; wo dies nicht der Fall ist, liegen nach CLAASSEN Differenzen in der Art der Versuchsanstellung zu Grunde, z. B. Vergleiche von Lösungen des nämlichen specifischen Gewichtes statt des nämlichen Sättigungszustandes.

Bemerkenswerthe Eigenschaften beobachtete PRINSEN-GEERLIGS (D. Z. 28, 456) an völlig erschöpften Colonial-Melassen, die in gesättigter Lösung ursprünglicher Concentration, und bei stets gleichbleibender Temperatur zu untersuchen sind, da z. B. (unter sonst gleichen Verhältnissen) T zwischen 60 und 28° C. auf das 18- bis 20-, ja auf das 25fache steigt; auch ist die Prüfung stets an möglichst klaren Flüssigkeiten vorzunehmen, da feine suspendirte Theilchen die Viscosität stark erhöhen: schon für eine gesättigte Zuckerlösung nimmt sie z. B. beim Einrühren von 5 Proc. Puderzucker um 50 Proc. und mehr zu. War T für 200 ccm reines Wasser bei 28° 53 Secunden, so ergab es sich für Melassen stets etwa zu 20 Minuten, und stets viel (2,5 Mal) grösser als für reine Zuckerlösung gleichen Gehaltes; da z. B. bei 65 Theilen Trockensubstanz, für Lösungen von Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker T = 9, 6,5 und 4,5 Minuten betrug, für solche von Melassenschlempe aber 43 Minuten, so wird das Mehr offenbar durch die organischen Stoffe, Gummisubstanzen und Salze bedingt, wie sie derlei Rückstände enthalten; ihre Anwesenheit neben den grossen Mengen Zucker bedingt auch die abnorm hohe Concentration natürlicher Syrupe und Melassen. Wurden (stets bei 65 Theilen Trockensubstanz) Lösungen gleicher Theile Rohr- und Traubenzucker mit 10 Proc. verschiedener Fremdstoffe versetzt, so zeigten sie (abgesehen vom Gummi-Zusatze) alle, d. h. die Carbonate, Chloride, Acetate, und Glycinate von Kalium, Natrium und Calcium enthaltenden, ein viel kleineres T als die reine ursprüngliche Lösung, die T = 46 Minuten besass; die Concentration letzterer Lösung, die 67,8° Bx war, erlitt aber durch die Fremdstoffe grosse Veränderungen, sie schwankte zwischen 65,3° Bx (bei Salmiak) und 77,0° Bx (bei Chlorbaryum), und die gefundenen Einzelwerthe wurden hierdurch stark beeinflusst, und in ihrer Vergleichbarkeit beeinträchtigt. Zum weiteren Vergleiche zog PRINSEN-GEERLIGS synthetische Gemische heran, indem er Lösungen bereitete: 1. aus 600 g Saccharose, 0 bis 420 g Invertzucker, und 150 g Wasser, und 2. aus 600 g Saccharose, 15 bis 440 g Invertzucker, 150 g Wasser,

und 60 bis 120 g eines Salzgemisches, das gleiche Theile Kali (in Form von Acetat) und Kalk (in Form von Chlorid) enthielt; nach neunzigtägigem Stehen bei 28° wurden die Mutterlaugen von den Krystallen abgesaugt und untersucht. Hier zeigten, bei von 68,1 bis 85,0 steigender Trockensubstanz, die rein zuckerhaltigen Laugen ein kleineres T als die salzhaltigen, offenbar weil die Viscosität der Zucker-Salz-Complexe bei hoher Concentration rasch und beträchtlich ansteigt.

Erwähnt sei schliesslich, dass nach BARNES die Viscosität nicht zu concentrirter Salzlösungen und ihrer Gemische vom Dissociationszustande der gelösten Verbindungen abhängig, und daher vorauszuberechnen ist (Chz. 24, R. 274); aus den Versuchen CLAASSEN's und PRINSEN-GEERLIGS' sind jedoch derartige Schlüsse nicht zu ziehen.

Diffusion. Da ein Einfluss der Schwere auf das Herabsinken in einer Lösung befindlicher Zuckermolecüle nicht nachweisbar, und eine auf diese Ursache zurückzuführende Concentrationsänderung selbst bei sehr hohen Schichten (constante Temperatur vorausgesetzt) nicht bemerkbar ist (GOUY und CHAPERON, A. ch. VI, 12, 384), so steht der Beobachtung der freien, d. h. ohne Scheidewand erfolgenden Diffusion wässeriger Zuckerlösungen gegen reines Wasser, keine Schwierigkeit entgegen. Aus den Versuchen GRAHAM's (A. 121, 1), die durch Ueberschichten zehnprocentiger Lösungen mit Wasser angestellt waren, berechnete STEFAN (W. 79, 161) die nachstehenden Diffusionscoëfficienten k_t, die jene Anzahl Gramme Substanz angeben, die bei stationärem Zustande und bei t^0 C. in einem Tage durch 1 qcm fliessen, wenn sich die Concentration in der nämlichen Richtung auf 1 cm um die Einheit ändert, und wenn an der betrachteten Stelle 1 g Substanz auf n Gramme Wasser kommt:

Tage	t	k_t
1	10,8	0,544
2	10,0	0,456
6	9,0	0,319
7	9,0	0,372
8	9,0	0,363
14	10,0	0,325

Zum Vergleiche seien beispielsweise angeführt:

	Tage	t	k_t
Kochsalz	4	9,5	0,993
"	5	11,8	1,002
"	7	9,0	0,918
"	14	10,0	0,941
"	14	10,0	0,896
"	7	5,0	0,765
"	7	12,5	0,961
"	7	10,4	1,173
"	7	10,5	1,097
Chlorkalium	7	12,5	1,410
Natriumsulfat	7	10,4	0,497
"	14	10,5	0,480
Salzsäure	3	5,0	1,742
Caramel	—	10,0	0,047
Albumin	—	13,0	0,063
Gerbsäure	—	10,0	0,101
Gummi	—	10,0	0,130

Als mittleren Diffusions-Coëfficienten für verdünnte Zuckerlösungen kann man nach HOPPE-SEYLER $k = 0,42$ annehmen, nach RIECKE (Z. Ph. 6, 567) $k = 0,32$, wobei sich die mittlere Weglänge der Molecüle zu $l = 0,077 \times 10^{-8}$ cm ergiebt. Die Abhängigkeit der Coëfficienten von der Concentration ist nach SCHEFFER (Z. Ph. 2, 390) durch keinen einfachen Ausdruck darstellbar, und muss zunächst mittelst stark verdünnter Lösungen erforscht werden, weil in concentrirteren die Anwesenheit von Moleculargruppen anzunehmen ist, die die Erscheinungen sehr verwickelt macht. Auf Grund der Coëfficienten k lassen sich, nach NERNST (Z. Ph. 2, 616), die Kräfte K berechnen, die auf eine in Lösung befindliche Gramm-Molekel eines Stoffes wirken müssen, damit sich diese mit der Geschwindigkeit von 1 cm in einer Secunde bewege:

	t	k	$k \times 10^9$
Zucker	10	0,312	6,7
Caramel	10	0,047	44,0
Albumin	13	0,063	33,0
Gerbsäure	10	0,101	20,0
Gummi	10	0,130	16,0

Da die letzte Spalte Kilogrammgewichte bedeutet, so sieht man, dass die Reibungswiderstände, die offenbar mit steigendem Mole-

culargewichte zunehmen, ganz ausserordentlich gross sind. — Inwieweit die Vermuthung PICKERING's (P. M. V, 35, 127) begründet ist, dass das Product aus dem Moleculargewichte und dem Quadrate der Diffusionsgeschwindigkeit für viele Stoffe annähernd constant sei, lässt sich zur Zeit noch nicht übersehen.

GRAHAM's Messungen zufolge kann man bei constanter Temperatur, und unter sonst gleichen Umständen, die Diffusionsgeschwindigkeit annähernd setzen: für Zucker, Magnesiumsulfat, und Zinksulfat = 1, für Chlorbaryum, Chlorcalcium, Natriumsulfat, und Natriumoxalat = 1,75, für Kaliumsulfat und Kaliumoxalat, = 2, für Chlornatrium und Natriumnitrat = 2,33, und für Chlorkalium, Kaliumnitrat, Chlorammonium, und Ammoniumnitrat = 3. Für die Zeiten, die nöthig sind, um die über der Lösung lagernde Wasserschichte auf gleiche Concentration zu bringen, ergeben sich als relative Werthe: für Salzsäure 1, für Chlornatrium 2,33, für Zucker 7,0, für Magnesiumsulfat 7,0, für Caramel 48,0, und für Albumin 49,0.

Lässt man Zuckerlösungen gegen Alkohol-haltiges Wasser diffundiren, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit erheblich herabgesetzt; die Diffusionsconstante zeigt sich dabei von der Concentration abhängig, ohne dass sich jedoch eine genaue Formel hierfür aufstellen liesse (ARRHENIUS, Z. Ph. 10, 51). Auch für die Diffusion von zuckerhaltigem Wasser gegen Salzlösungen gilt das Nämliche.

Ueberschichtet man 50procentige Zuckerlösung mit Wasser, und färbt beide Schichten mit gleich grossen Mengen Nigrosin, Phosphin, Echtblau u. dgl., so diffundiren die Farbstoffe ziemlich rasch in die zuckerärmere wässerige Lösung weg (TAMMANN, Z. Ph. 22, 489).

Osmose. Die Erscheinung der Diffusion lässt sich durch die Annahme erklären, dass die Molecüle einer aufgelösten Substanz auf eine angrenzende Menge des reinen Lösungsmittels einen, sei es durch ihre kinetische Energie, sei es durch Anziehung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel (SCHREBER, Z. Ph. 28, 79; BARMWATER, Z. Ph. 28, 115; s. SMITS, R. 22, 153), sei es durch andere Ursachen bedingten Druck ausüben, vermöge dessen sie, auch der Richtung der Schwere entgegen, in das Lösungsmittel hineingetrieben werden, und zwar so rasch, als dies die ganz ungeheuren, oben erwähnten Reibungswiderstände gestatten. Wo sich dieser als „osmotisch“ bezeichnete Druck frei bethätigen kann, bewirkt er demnach Diffusion; findet er jedoch ein Hemmniss, z. B. in

Gestalt einer sog. „halbdurchlässigen Wand", d. h. einer solchen, die nur dem Lösungsmittel, nicht aber dem gelösten Körper den Durchtritt gestattet, so gelangt er als hydrostatisch messbarer Druck zur Wahrnehmung. Derartige halbdurchlässige Wände bietet die Natur in den das Protoplasma organischer Zellen umkleidenden Häutchen dar, sie können aber auch künstlich, sei es durch directe, sei es durch elektrolytische Fällung (MASSON, Z. Ph. 29, 514), mittelst verschiedener amorpher Stoffe dargestellt werden, unter denen das Ferrocyanzink und das Ferrocyankupfer ganz besonders geeignet, die Ferrocyanide des Cadmiums, Mangans, und Urans, die Phosphate des Kupfers und Urans, sowie die Hydroxyde des Eisens und Aluminiums aber ebenfalls brauchbar sind (MORSE, Am. 29, 173). Bringt man nach PFEFFER („Osmotische Untersuchungen", Leipzig 1877) eine mit einer solchen Membran verschlossene, und mit Zuckerlösung gefüllte Zelle in ein Gefäss mit reinem Wasser, so tritt eine gewisse Menge Wasser in sie ein, und der Druck im Inneren der Zelle steigt allmählich bis zu einem Maximum, bei dem er dem osmotischen Drucke das Gleichgewicht hält. Setzt man das Innere der Zelle mit einem Manometer in Verbindung, so lassen sich die Werthe des Maximums durch die Druckhöhen des Quecksilbers direct messen, und es zeigt sich, dass sie von der Temperatur und von der Concentration der Zuckerlösung abhängig sind. Bei constanter Temperatur, $t = 13$ bis 16^0, fand PFEFFER den Druck p (in Centimetern Quecksilber) der Concentration direct proportional:

$c =$	1	2	2,74	4	6
$p =$	53,5	101,6	151,8	208,2	307,5
$\frac{p}{c} =$	53,5	50,8	55,4	52,1	51,3.

Die Druckhöhen sind unerwartet gross, denn, wie man sieht, entspricht für die einprocentige Lösung $p = 53{,}5$ cm Quecksilber, also fast $^1/_{15}$ Atmosphäre, und für die sechsprocentige $p = 307{,}5$ cm, also fast $^2/_5$ Atmosphären. Bei constanter Concentration c ist der Druck bezw. die Druckhöhe p der Temperatur t direct proportional; für $c = 1$ fand PFEFFER z. B.:

$t =$	6,8	13,2	13,8	14,2	22
$p =$	50,5	52,1	52,2	53,1	54,8 cm.

Diese Messungen sind für die gesammte theoretische Chemie von weittragender Bedeutung geworden, indem an ihrer Hand VAN 'T HOFF (Z. Ph. 1, 481; B. 27, 1) sein so überaus wichtiges Grundgesetz von der Analogie des gelösten und gasförmigen Zustandes

zu entwickeln vermochte. In der That geht aus obigen Zahlen hervor, dass das den osmotischen Druck regelnde Gesetz identisch mit dem BOYLE'schen Gesetze für die Gase ist, bei denen der Druck ebenfalls der Dichte (Concentration) und Temperatur proportional ansteigt; auch ist, wie bei den Gasen, der osmotische Druck bei gegebener Concentration der absoluten Temperatur, dem Ausdrucke $p_t = p^0 \; (1 + 0{,}000\,367\,t)$ gemäss, proportional:

Aus $p = 54{,}4$ für $t = 32^0$ berechnet: $p = 51{,}2$ für $t = 14{,}15^0$;
gefunden: $p = 51{,}0$.
Aus $p = 56{,}7$ für $t = 36^0$ berechnet: $p = 52{,}9$ für $t = 15{,}5^0$;
gefunden: $p = 52{,}05$.

Mit PFEFFER's Ergebnissen stimmen auch, trotz der grossen Schwierigkeiten der Herstellung halbdurchlässiger, Drucken von über vier Atmosphären widerstehender Membranen, jene von NACCARI (Z. Ph. 27, 523), PONSOT (Bl. III, 19, 9; C. r. 125, 867; Z. Ph. 28, 115), FLUSIN (C. r. 132, 111), sowie MORSE und HORN (Am. 26, 80; 28, 1) überein, welche letzteren Forscher für Zuckerlösungen mit 0,5 und 1 Mol. bei 20° Drucke von 14 bezw. 31,4 Atm. festzustellen vermochten; das Nämliche gilt für die von DONDERS und HAMBURGER (Z. Ph. 1, 481), sowie von DE VRIES (C. r. 92, 1083; Z. Ph. 2, 415 und 3, 103) mittelst der sog. „plasmolytischen Methode“ an lebenden Pflanzenzellen vorgenommenen Versuche, aus denen hervorgeht, dass Lösungen von Zucker, Kochsalz, Salpeter u. s. f., die bei 0° gleichen osmotischen Druck besitzen, oder „isotonisch“ sind, dies z. B. auch bei 34° bleiben. Unter Plasmolyse versteht man die von NAEGELI und von PRINGSHEIM entdeckte Eigenschaft des Protoplasmas lebender Pflanzenzellen, sich, unter dem Einflusse wasserentziehender, ihr Leben aber nicht schädigender Lösungen, auf ein gewisses Volumen zusammenzuziehen, wobei sich der Protoplast (d. i. das fast unmessbar dünne, den Zellsaft einschliessende Bläschen) von der starren Zellmembran loslöst, — ein Vorgang, den DE VRIES als abhängig vom osmotischen Drucke des Zellsaftes und der die Zelle umspülenden Lösung erkannte, und der es gestattet, für wässerige Lösungen verschiedener Substanzen diejenige Concentration zu ermitteln, in der sie den nämlichen osmotischen Druck ausüben wie der Zellsaft gegebener Pflanzen (DE VRIES, Z. Ph. 2, 431; WLADIMIROFF, Z. Ph. 7, 529; LÖB, Z. Ph. 14, 424). Die Wurzelhaare von Hydrocharis morsus ranae z. B. sind so empfindlich, dass sie gegen Zuckerlösungen von 7 Proc. noch keine, gegen solche von 7,1 Proc. aber schon deutliche Plasmolyse zeigen; ähnlich verhalten sie sich

gegen isotonische Lösungen anderer Stoffe, sofern diese ihre Zellhaut zu durchdringen vermögen (OVERTON, Z. Ph. 32, 166). Analoge, jedoch weniger scharfe Reactionen zeigen übrigens nach OVERTON auch thierische Zellen; Kaulquappen z. B. werden in achtprocentiger Zuckerlösung kleiner, da der osmotische Druck ihrer Körpersäfte geringer ist als der dieser Lösung, und ihre Zellhäute nur für austretendes Wasser permeabel sind, für eintretendes aber nicht.

Den oben angeführten Ueberlegungen VAN 'T HOFF's zufolge lässt sich der osmotische Druck durch die nämliche Gleichung darstellen, die für den Druck der Gase gilt, bei denen bekanntlich $p.v = R.T$ (worin T, die absolute Temperatur, $= 273^0$), und die von der Natur des Gases unabhängige Constante $R =$ 84 700 ist, sofern man eine Gasmenge betrachtet, deren Gewicht (in Grammen) dem Moleculargewichte gleich kommt. Für einprocentige Zuckerlösung bei 0° ist, nach PFEFFER, der Druck $=$ 49,3 cm Quecksilber, demnach $p = 49{,}3 \times 13{,}59 = 671$ g auf den Quadratcentimeter; das Moleculargewicht ist 342, demnach beträgt für die einprocentige Lösung $v = 34\,200$ ccm. Hieraus ergiebt sich $R = \frac{p.v}{T} = \frac{671 \times 34\,200}{273} = 84\,200$, und diese Zahl stimmt innerhalb der Versuchsfehlergrenze mit der Gasconstante überein; der osmotische Druck einer Zuckerlösung hat somit denselben Werth, wie der Druck, den der Zucker ausüben würde, wenn er sich (bei gleicher Temperatur) gasförmig in dem nämlichen Raume befände, den die Lösung einnimmt, oder wie die Spannkraft eines Gases, das ebenso viele Molecüle enthielte, als Zuckermolecüle im gleichen Volum vorhanden sind. Auf die zahlreichen und bedeutungsvollen durch VAN 'T HOFF gezogenen Consequenzen dieses Satzes, auf die Beweise seiner Gültigkeit bei allen Temperaturen und Concentrationen und für alle Substanzen, ferner auf den Zusammenhang, der zwischen dem osmotischen Drucke und der molecularen Siedepunkts-Erhöhung, Dampfdruck- und Gefrierpunkts-Erniedrigung, Verdünnungswärme u. s. f., sowie zwischen der Isotonie verdünnter Lösungen und ihrem gleichen Gehalte an Molecülen gelöster Substanz besteht, kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden; es sei diesbezüglich u. a. auf eine Abhandlung VAN LAAR's verwiesen (Z. Ph. 15, 495 und 18, 245), aus der sich insbesondere auch ergiebt, dass und wie die Grössen der oben angeführten, von PFEFFER gemessenen osmotischen Druckhöhen, auf Grund theoretischer Be-

trachtungen auch wieder im Voraus berechnet werden können, z. B. aus den Siedepunkts-Erhöhungen. In allgemeinster Form spricht VAN 'T HOFF seinen Lehrsatz mit den Worten aus (B. 27, 15): „Wenn sich eine verdünnte Materie in einer Umgebung befindet, worin sie sich durch Diffusion auszubreiten sucht, so ist (bei constanter Temperatur) der Druck, der sie hieran verhindert, allein von der Zahl der Molecüle abhängig, nicht aber von deren Natur und vom Medium.“ Durch Versuche von LOOMIS (Z. Ph. 37, 421) an 26 Nichtelektrolyten in wässeriger Lösung (bis zur äussersten Verdünnung) wurde dieser Satz durchaus bestätigt. OSTWALD, sowie VAN 'T HOFF (Z. Ph. 9, 478) heben insbesondere noch hervor, dass der osmotische Druck auch von der Beschaffenheit der halbdurchlässigen Wand völlig unabhängig ist; die Differenzen, die PFEFFER, unter sonst gleichen Umständen, bei Anwendung von Membranen verschiedener Natur beobachtete (die Steighöhe für $t = 13$ bis 15° betrug z. B. 52,0 cm für eine Ferrocyankalium-, 37 bis 40 cm für eine Berlinerblau-, 36 cm für eine Calciumphosphat-Membran), sind auf die Schwierigkeiten der Versuchsanstellung, und namentlich auf kaum zu vermeidende geringe Durchlässigkeit der Membranen für Zucker zurückzuführen; auch ist in dieser Hinsicht zu beachten, dass unter Umständen schon die Mengenverhältnisse der Bestandtheile bei der Herstellung der Membranen deren Permeabilität etwas beeinflussen (PRINGSHEIM, Z. Ph. 17, 498), dass die Grösse des osmotischen Druckes durch einen auf die Flüssigkeit ausgeübten Druck modificirt wird, z. B. bei Zuckerlösung durch je eine Atmosphäre Zunahme um fast 2 Proc. (SCHIÖTZ, Chz. 23, 500), und dass Verschiedenheiten der Membranen zwar nicht jene Grösse, wohl aber die Geschwindigkeit, mit der sie erreicht wird, veränderlich machen können (FLUSIN, C. r. 132, 111). Mit Rücksicht auf diese Punkte sind die Bestätigungen der VAN 'T HOFF'schen Theorie durch die oben erwähnten Versuche von DONDERS, HAMBURGER, und DE VRIES, durch die mittelst der optischen sog. Schlieren-Methode angestellten Beobachtungen TAMMANN's (P. II, 34, 299; Z. Ph. 2, 512), sowie durch die Berechnungen EWAN's (Z. Ph. 31, 33) von besonderem Werthe.

Wie bei den Gasen, so stellt übrigens auch bei den Lösungen die Gleichung $p \cdot v = Const.$ nur einen Grenzfall dar; für Zuckerlösungen hat man nach NOYES (Z. Ph. 5, 33) genauer $p(v - d) = Const.$, wobei $d = (1 - a_1) \cdot \frac{b - B \cdot c}{1 - c}$ ist; hierbei bedeutet p den

osmotischen Druck, v das Volum der ein Gramm-Moleculargewicht enthaltenden Lösung, a_1 eine Constante, b das Volum der Molecüle in einem Gramm-Moleculargewicht der gelösten Substanz, B das Volum eines Gramm-Moleculargewichtes der Substanz, und c das Volum der Molecüle in einem Liter des Lösungsmittels. Man findet z. B.

p	v	$p \cdot v$	$p(v-d)$	V
0,337	6,075	2,047	1,954	0,997
0,670	3,166	2,121	1,936	0,988
1,113	2,026	2,254	1,947	0,993
2,057	1,237	2,545	1,977	1,009
2,740	0,9395	2,711	1,955	0,997

wobei $d = +0,276$ aus den Versuchen von ARRHENIUS (Z. Ph. 2, 495) berechnet ist, und unter V die Verhältnisse der Einzelwerthe von $p(v-d)$ zum Mittelwerthe, $p(v-d) = 1,960$, verzeichnet stehen.

Da Zucker den elektrischen Strom nicht leitet, so ist bei ihm das Verhältniss zwischen dem thatsächlich vorhandenen osmotischen Drucke, und jenem, den er beim ausschliesslichen Vorhandensein inactiver (nicht dissociirter) Molecüle ausüben würde, folglich auch der dieses Verhältniss bezeichnende Coëfficient i VAN 'T HOFF's $= 1$ (ARRHENIUS, Z. Ph. 1, 634; 2, 491). Auf eine merkwürdige Beziehung, die diesen Coëfficienten betrifft, hat NATANSON aufmerksam gemacht (Z. Ph. 10, 748); bezeichnet man nämlich mit h die Concentration einer Lösung, mit p den auf ihr lastenden Druck, mit t die Temperatur, mit w den osmotischen Druck, mit W das specifische Volum des Lösungsmittels, mit R die Constante der Gasgleichung, mit μ und μ' die Moleculargewichte, und mit n und n' die Molecülzahlen von Lösungsmittel und gelöstem Körper, so gilt die Gleichung $f(h_1 p_1 t) = w \, . \, W$. Die Functionen f und w hängen beide in der nämlichen Weise von h ab, und sind bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur proportional, und ebenso sind f und h annähernd direct proportional; bei constanter Temperatur und steigender Concentration nimmt $\frac{f}{h}$ erst rasch, dann immer langsamer ab, erreicht ein Minimum, das der Gleichung $\frac{\mu \, . \, h}{\mu'} = \frac{n'}{n}$ entspricht, und für wässe-

rige Zuckerlösung von 0° bei $\frac{n'}{n} = 0{,}005$ liegt, und wächst hierauf wieder, etwa einem Linearausdrucke $a + b . h$ entsprechend; es verhält sich demnach $\frac{f}{h}$ genau wie bei den Gasen $p . v$, d. i. das Product aus Druck und specifischem Volum. Eine theoretische Betrachtung, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, ergiebt ferner, dass $i = \frac{\frac{f}{h}}{\frac{R . t}{M'}}$ sein muss; setzt man nun in diese Gleichung die zum Theil erst weiter unten zu erörternden Werthe ein, die NATANSON aus PFEFFER's osmotischen Versuchen bei 14° ableitete (Z. Ph. 10, 762), ARRHENIUS (Z. Ph. 2, 495) sowie RAOULT (Z. Ph. 9, 346) aus den Versuchen über Gefrierpunkts-Erniedrigung bei 0°, BECKMANN (Z. Ph. 6, 549) aus seinen Versuchen über Siedepunkts-Erhöhung bei 100°, und DIETERICI (P. II, 42, 536) aus seinem Versuche über Dampfdruck-Verminderung bei 0°, so ergiebt sich in der That, fast genau übereinstimmend, für alle diese Fälle $i = 1$, wie es das Gesetz VAN 'T HOFF's erfordert.

Ueber den osmotischen Druck von Lösungen, die neben Zucker auch andere Substanzen enthalten, ist noch wenig bekannt; der Druck von Mischungen aus Kupfersulfat und Zucker, sowie aus Methylalkohol oder Glycerin und Zucker wurde grösser befunden als die Summe der Einzeldrucke dieser Componenten, was sich indessen auf Grund gewisser einfacher Annahmen aus der Theorie ableiten und vorausberechnen lässt (TAMMANN, Z. Ph. 9, 108; ABEGG, Z. Ph. 11, 258 und 15, 256). Nach KÖPPE (Z. Ph. 16, 275 und 281) wird beim Vermischen mehrerer (auch isosmotischer) Lösungen der osmotische Druck in der Regel grösser, indem man die Lösung jeder Substanz als durch die der anderen verdünnt ansehen kann, wonach die Erhöhung des Dissociationszustandes, und des durch ihn beeinflussten osmotischen Druckes leicht erklärlich erscheint. Bei der Berechnung des osmotischen Druckes einer Lösung verschiedener Substanzen sind daher die Partialdrucke der einzelnen zu Grunde zu legen; andererseits lassen sich die Dissociations-Coëfficienten einzelner Substanzen durch Vergleich verschieden concentrirter Zuckerlösungen mit entsprechenden isosmotischen Salzlösungen bestimmen. WILDERMANN fand dagegen in Lösungen von Rohrzucker und Harnstoff den osmotischen Druck des Gemisches gleich der Summe der

Drucke der Einzelstoffe (Z. Ph. 25, 711), und nach OSAKA (Z. Ph. 41, 563) ist er ganz allgemein höchstens gleich dieser Summe, in der Regel aber etwas kleiner. NATANSON endlich hält, sobald mehr als eine Substanz in der Lösung vorhanden ist, alle bisherigen Beobachtungen für unsicher, da sich einheitliche Werthe des Druckes dann überhaupt nicht mehr angeben lassen sollen (Z. Ph. 30, 702).

Betreffs der Grösse der Wasserbewegung, die mit den Aeusserungen des osmotischen Druckes verbunden ist, stellte TAMMANN (P. II, 34, 299) auf Grund der PFEFFER'schen Versuche einige Berechnungen an: Ist e die in der Zeiteinheit eintretende Wassermenge, c die Concentration, und s das specifische Gewicht, so hat man bei constanter Temperatur:

e	c	$\frac{c}{e}$	$\frac{e}{c.s}$
1	1.00	1	1,00
2	1,95	0,98	0,97
6	5,77	6,96	0,94
10	11,60	1,16	1,11
16	20,00	1,25	1,17
20	25,50	1,27	1,17
32	48,40	1,54	1,35

Mit steigender Temperatur erhöht sich auch die Wasserbewegung, z. B. für $c = 5$ und $t = 7{,}1^0$ bis $32{,}5^0$ von 5,9 bis 13,3; sie ändert sich also weit rascher mit der Temperatur als mit der Druckhöhe.

Dialyse. Die Dialyse steht zwischen Diffusion und Osmose in der Mitte, indem der osmotische Druck sich zwar nicht völlig frei bethätigen kann, aber auch nicht dem vollkommenen Widerstande der sog. halbdurchlässigen Wand begegnet, sondern nur jenem einer mehr oder minder leicht durchdringlichen, also Stoffbewegung und Diffusionsvorgang nur mehr oder minder verzögernden und erschwerenden Membran.

Nach LEPLAY (Bl. Ass. 5, 580; 6, 489 und 521) hängen Grösse und Geschwindigkeit der Dialyse von der Temperatur und Concentration der Lösung, von der Natur der Membran, und von der Höhe der über dieser stehenden Flüssigkeitsschichten ab, und wachsen im Allgemeinen mit zunehmender Temperatur und Concentration, und abnehmender Schichthöhe. Zuckerlösungen ge-

gebener Concentration dialysiren z. B. gegen reines Wasser im Allgemeinen bei 80° etwa viermal rascher als bei 20° C., wobei jedoch die Geschwindigkeit nicht während des ganzen Verlaufes der Erscheinung constant bleibt, sondern proportional der steigenden Verdünnung der Zuckerlösung sinkt; der Zuckergehalt des umgebenden Wassers zeigt sich bei 80° anfänglich etwa doppelt so gross als bei 20° C., und gleicht sich mit jenem der Lösung, ziemlich proportional ihrer abnehmenden Concentration, allmählich aus. Für die Bewegungsgrössen der Aus- und Einströmung, oder Exosmose und Endosmose, vermochte LEPLAY keine bestimmten Beziehungen aufzufinden, und aus Untersuchungen von ZOTT (P. II, 27, 229) geht hervor, dass solche überhaupt nicht bestehen: auch sehr wenig dialysirbare Stoffe, GRAHAM's sogen. Colloide, vermögen bei genügend langer Zeitdauer eine beträchtliche Endosmose zu bewirken, während diese umgekehrt auch bei leicht und rasch dialysirbaren Substanzen relativ gering ausfallen kann.

Körper, deren Diffusions-Coëfficienten hohe sind, verhalten sich dem entsprechend auch bei der Dialyse. So z. B. dialysirten nach GRAHAM (A. 121, 1) unter sonst gleichen Verhältnissen, durch eine gegebene Membran, in der Zeiteinheit: 69 Theile Kaliumsulfat, 58 Theile Chlornatrium, 27 Theile Magnesiumsulfat, 26 Theile Zucker, 13 Theile Gummi, 3 Theile Albumin; bei einem anderen Versuche ergaben sich die Zeiten, die verschiedene Stoffe zu einer dialytischen Wanderung gleichen Grades gebrauchten, für Salzsäure = 1, für Chlornatrium = 2,33, für Zucker = 7, für Magnesiumsulfat = 7, für Caramel = 48, und für Albumin = 49. Von 5 g nachstehender Zuckerarten dialysirten nach MUSCULUS und MEYER (H. 5, 122), unter sonst gleichen Umständen, binnen 24 Stunden: 3,89 g Traubenzucker, 3,75 g d-Galaktose, 3,50 g d-Fruktose, 3,19 g Rohrzucker, 3,07 g Milchzucker, und 2,49 g Maltose, dagegen z. B. nur 0,32 und 0,04 g zweier Dextrinsorten.

Während bei der Osmose die Beschaffenheit der trennenden Wand keine Rolle spielt, ist bei der Dialyse die Qualität des Diaphragmas von grosser Bedeutung, und die gefundenen Zahlen haben stets nur bei Benutzung der nämlichen Membran Gültigkeit. Nach ZOTT (a. a. O.) beträgt z. B., bei sonst gleichen Verhältnissen, die relative Permeabilität für Zucker, Chlornatrium und Gerbsäure bei

Goldschlägerhäutchen . .	1	1,5 mm Thon β	0,008
Schweinsblase	0,77	4 „ Fichtenholz . .	0,002 5
Pergamentpapier	0,50	12 „ Sandstein . . .	0,001
2 mm Leder	0,025	12 „ Kohle	0,000 7
2 „ Papiermaché . . .	0,02	4 „ Ahornholz . . .	0,000 6
0,75 mm Asbest	0,012	6 „ Marmor	0,000 15
3 „ Kork	0,009	Kautschukhäutchen . .	0,000 1
1,25 „ Thon α	0,013		

Das bei dialytischen Versuchen zumeist benutzte Material ist Pergamentpapier. GRAHAM stellte z. B. fest, dass durch dieses, unter sonst gleichen Verhältnissen, in der Zeiteinheit wanderten: 1 Theil Gummi, 1,2 Theile Caramel, 7,5 Theile Gerbsäure, 52 Theile Rohrzucker, 67 Theile Traubenzucker, 87 Theile Mannit, 150 Theile Alkohol, und 250 Theile Chlornatrium. NAEGELI erhielt bei der Dialyse von 100 ccm 10,5 procentiger Zuckerlösung, gegen 400 ccm Wasser, durch Pergamentpapier, nachstehende Resultate:

Fläche in qcm	Zeit in Stunden	Temperatur	Es dialysiren Gramme	In einer Stunde durch 1 qcm dialysirten Gramme
46,5	16	16	4,1	0,005 51
46,5	17	34	5,4	0,007 20
44,1	16	16	3,8	0,005 38
44,1	17	34	5,2	0,006 70

Der Einfluss der Temperatur erhellt aus folgenden Versuchen, die unter sonst gleichen Verhältnissen angestellt sind:

100 ccm 10 procentige Lösung gegen 700 ccm Wasser; bei 16° in 16 Stunden: 3,72 g; in der Stunde 0,2325 g;

100 ccm 10 procentige Lösung gegen 700 ccm Wasser; bei 80° in 4 Stunden: 5,28 g; in der Stunde 1,3200 g.

Concentrirte alkoholische Lösungen dialysiren nach PELLET (Chz. 12, 709) bis 70 Male langsamer als wässerige von gleicher Concentration und Temperatur; über die Dialyse verdünnter wässeriger Lösungen ($c = 10$) gegen 8,2 procentigen Alkohol stellte NAEGELI einige Versuche an, aus denen sich aber eine der PELLET'schen analoge Folgerung nicht ziehen lässt:

Cubikcentimeter Zuckerlösung	700	700
„ Alkohollösung	147	159
Quadratcentimeter Membran	14,506	15,197
Stunden	15	15



Temperatur	28°	16°
Gramme Zucker eingetreten	3,52	3,17
„ Alkohol ausgetreten	5,921	7,441
Für 1 Stunde und 1 qcm eingetretene Gramme Zucker	0,0162	0,0139
Für 1 Stunde und 1 qcm ausgetretene Gramme Alkohol	0,0271	0,0326

Ueber die Frage, in welcher Weise das dialytische Verhalten von Zuckerlösungen gegen Pergamentpapier durch die Gegenwart anderer Stoffe beeinflusst wird, liegen abschliessende Untersuchungen noch nicht vor. Nach Leplay ist für Lösungen, die viele Salze und organische Substanzen enthalten, z. B. die Melassen, die Geschwindigkeit der Dialyse stets grösser als für gleich concentrirte reine Zuckerlösungen (S. ind. 25, 651); dagegen fand Regéczy (B. 18, R. 21), dass die Dialyse des Zuckers bei Anwesenheit von anderen, leichter dialysirenden Körpern, z. B. von Kochsalz, stets verlangsamt und vermindert werde. Herzfeld (Z. 39, 321) liess je 200 ccm einer Lösung von Zucker und anderen Stoffen gegen 500 ccm Wasser durch eine 176 qcm grosse Pergamentfläche derart dialysiren, dass binnen zwei Stunden stets 200 ccm abflossen, und gewann hierbei folgende Resultate (unter *A* stehen Gewichtsprocente und Namen der gelösten Substanzen, unter *t* die Temperaturen, unter *B* die Mengen dialysirter Lösung in Grammen, und unter *C* die durch 1 qcm Pergamentpapier dialysirten Substanzmengen in Grammen): (s. Tabelle auf S. 1118). Das dialytische Verhalten der Einzelstoffe und ihrer Mischungen ändert sich also mit der Temperatur erheblich, jedoch nicht stets in der nämlichen Richtung, und auch nicht einfachen Verhältnissen gemäss. Zu derselben Schlussfolgerung gelangte auch Maumené, und beobachtete namentlich eine weitgehende Beeinflussung einzelner schwer dialysirender Substanzen durch beigemischte leicht dialysirende; dies bestätigt ein Versuch Leplay's (Bl. Ass. 6, 297), wonach, bei der Dialyse von Gummi, dieser gar nicht in das umgebende Wasser überging, und das Wasser nur langsam in die Gummilösung eintrat, während aus einer mit Zucker versetzten Gummilösung sofort beide Substanzen exosmosirten, und der endosmotische Strom bedeutend verstärkt und beschleunigt wurde.

Die Dialyse von Zuckerlösungen durch Gallerten von Leim, Agar, Stärke, gelatinöser Kieselsäure, u. s. f., erfolgt nach den nämlichen Grundgesetzen, wie die durch feste pflanzliche oder

A	t	B	C
10 Proc. Rohrzucker	20	0,886	0,005 03
10 „ „	30	0,956	0,005 43
10 „ „	40	1,193	0,006 78
10 „ „	50	1,719	0,009 77
10 „ „	60	2.292	0,013 02
10 „ „	70	2,675	0,015 30
10 „ „	80	3,272	0,018 59
10 „ Kaliumsulfat	20	2,907	0,016 52
10 „ „	60	5,818	0,033 06
10 „ Kaliumnitrat	20	5,599	0,031 81
10 „ „	60	10,923	0,062 06
10 „ Chlorkalium	20	5,585	0,032 31
10 „ „	60	11,213	0,013 77
5 „ Asparagin	20	0,748	0,004 55
10 „ „	60	3,531	0,020 06
10 „ Zucker + 1 Proc. Kaliumsulfat . .	20	0,764 + 0,220	0,004 34 + 0,001 25
10 „ „ + 1 Proc. Kaliumsulfat . .	60	2,060 + 0,607	0,011 70 + 0,003 45
10 „ „ + 1 Proc. Kaliumnitrat . .	20	0,716 + 0,471	0,004 07 + 0,002 68
10 „ „ + 1 Proc. Kaliumnitrat . .	60	1,934 + 0,817	0,010 99 + 0,004 64
10 „ „ + 1 Proc. Chlorkalium . .	20	0,671 + 0,384	0,003 81 + 0,002 75
10 „ „ + 1 Proc. Chlorkalium . .	60	1,927 + 0,888	0,010 93 + 0,005 04
10 „ „ + 1 Proc. Asparagin . . .	20	0,803 + 0,165	0,004 56 + 0,000 94
10 „ „ + 1 Proc. Asparagin . . .	60	2,149 + 0,322	0,012 21 + 0,001 83

thierische Membranen, ist aber bisher nur wenig erforscht (Graham, A. 121, 29; Ullik, B. 11, 2124; Voigtlaender, Z. Ph. 3, 316; Hofmeister, Z. Ph. 7, 432). Da nach Levi (G. 30, 64) Lösungen in Wasser und in Colloiden sich überhaupt völlig gleichartig verhalten, so sind wesentliche Differenzen auch im vorliegenden Falle von vornherein nicht zu erwarten.

Was die bei der Dialyse stattfindende Wasserbewegung anbelangt, so stellte Jolly (P. 78, 261; Z. 7, 289) die Wassermenge fest, die für je 1 g durch die benutzte Membran exosmosirter Substanz eingetreten war, und bezeichnete sie als „osmotisches Aequivalent“; dieses sollte der Concentration proportional, jedoch

von der Beschaffenheit des Diaphragmas abhängig sein, denn es wurde für Zucker z. B. gegen Schweinsblase bei 2° zu 7,55, gegen Pergamentpapier bei 17,5° zu 26,74 befunden. LUDWIG wies indessen die JOLLY'schen Theorien als unzutreffend nach (P. 78, 307), und ECKARD zeigte, dass dem sogenannten osmotischen Aequivalente nicht einmal für ein und dieselbe Membran eine unveränderliche Grösse zukomme (P. 128, 61).

Bei der Dialyse von Wasser gegen Zuckerlösung durch Pergamentpapier nach der bekannten Anordnung DUTROCHET's kann der endosmotische Strom, nach LEPLAY (Bl. Ass. 6, 297; 8, 232), in den Steigröhren Niveaudifferenzen von 10 und selbst 12 Metern erzeugen, und erst wenn der hydrostatische Druck von der einen Seite jenem des endosmotischen Stromes von der anderen das Gleichgewicht hält, tritt Niveauconstanz ein, und die Zuckergehalte der Lösungen zu beiden Seiten der Membran gleichen sich allmählich vollkommen aus. Die Grösse der Niveaudifferenz zeigt sich, unter sonst gleichen Umständen, von der Beschaffenheit der Membran abhängig, und die Steighöhe war z. B. für Schweinsblase fast fünfmal grösser als für Pergamentpapier; ähnliche Beobachtungen machte auch TAMMANN (P. II, 34, 299). Da jedoch der Eintritt des Gleichgewichtes auch von der Lage, Gestalt und Ausdehnung der Membran beeinflusst wird, und ausserdem unter dem Drucke der gehobenen Flüssigkeitssäule stets eine Art Filtration der Lösung durch die Membran stattfindet, die den einfachen Verlauf der Erscheinung stört, so haben die bisher angestellten Einzelbeobachtungen wenig Werth, und lassen sich nicht unter einander vergleichen (GOUY und CHAPERON, C. r. 105, 117).

Oberflächenspannung; Capillarität. Die Constante der Oberflächenspannung, oder Capillaritäts-Constante γ, wird bekanntlich durch die Gleichung $h = \frac{2\gamma}{rs}$ bestimmt, wobei h die Steighöhe einer Lösung in einer Capillarröhre vom Halbmesser r, und s das specifische Gewicht der Lösung bedeutet; für $r = 1$ hat man die Beziehung $\frac{2\gamma}{s} = a^2$, und dieser Coëfficient für die specifische Cohäsion ist abhängig von der Temperatur, und erreicht sein Maximum beim Schmelzpunkte der Substanz.

Wie bereits MUSCULUS (C. 64, 922) und später TRAUBE (B. 17, 2994; J. pr. II, 31, 177) zeigten, wird die Steighöhe h des Wassers in Capillarröhren, durch die Gegenwart der geringsten

Mengen gewisser Stoffe so bedeutend beeinflusst, dass sich auf diese Weise die specifischen Gewichte und Procentgehalte der betreffenden Lösungen mit grosser Genauigkeit bestimmen lassen. Rohrzucker, wie überhaupt die Zuckerarten, gehören jedoch nicht zu diesen Stoffen; es wurde z. B. für Wasser, bei $r = 0{,}34$ mm und $t = 20^0$, $h = 41{,}5$ mm gefunden, dagegen selbst für 40procentige Zuckerlösung $h = 35{,}5$ bis $36{,}5$; für wässerige 5- bis 20procentige Lösungen von Zucker ergiebt sich $a^2 = 13$ bis 14, und die nämlichen Zahlen findet man auch für Milchzucker, Traubenzucker, und viele andere Substanzen, so dass hier charakteristische Unterschiede nicht hervortreten. Für Zuckerlösungen vom Procentgehalte $p = 0$ bis 70 bestätigte dieses Verhalten auch Plato (Z. 50, 1098 und 1122); ist A die Capillar-Constante für Wasser, so hängt $\frac{2\gamma}{s}$ von p sehr annähernd gemäss der Formel $\frac{2\gamma}{s} = A + Bp + Cp^2$ ab, und man findet bei $18{,}5^0$:

p	2γ	p	2γ	p	2γ
0	14,84	25	13,62	50	12,53
5	14,59	30	13,39	55	12,33
10	14,34	35	13,17	60	12,12
15	14,09	40	12,95	65	11,92
20	13,85	45	12,74	70	11,72

Zu theilweise analogen Werthen gelangte auch Démichel (C. 1902 b, 1018).

Harnack's Angabe, dass sich die Oberflächenspannung beim Stehen von Lösungen erheblich vermindere, in 18 Stunden oft bis um 3 Proc., konnte Whatmough nicht bestätigen (Z. Ph. 39, 157).

Die Theorie der Capillarität führt dazu, ausser den parallel der Oberfläche wirkenden Kräften auch solche anzunehmen, deren Richtung auf der Oberfläche senkrecht steht, und die daher die Flüssigkeit comprimiren; den im Inneren einer solchen herrschenden Druck hatte z. B. van der Waals für flüssige Kohlensäure auf 2180 Atmosphären berechnet, für Aether auf 1310 bis 1410 Atmosphären, Stefan (P. II, 29, 655) für siedenden Aether auf 1280 Atmosphären, und Traube, auf Grund theoretischer Anschauungen, für nicht associirte Flüssigkeiten auf 913, und für associirte auf 2330 Atmosphären (C. 97b, 243; P. II, 61, 380).

Für Zuckerlösung lässt sich seine Höhe nach FICK (Z. Ph. 5, 526) wie folgt bestimmen: der osmotische Druck einprocentiger Zuckerlösung beträgt, PFEFFER's Versuchen gemäss, 49,3 cm Quecksilber; die Moleculargewichte von Zucker und Wasser sind 342 und 18; demnach enthält die Raumeinheit der einprocentigen Zuckerlösung 1881 mal mehr Wasser- als Zuckermolecüle, also ist auch der Partialdruck des Wassers 1881 mal grösser als jener des Zuckers, und der Gesammtdruck im Inneren der Lösung ist daher $1881 \times 49{,}3$ cm oder rund 928 m Quecksilber, also etwa 1221 Atmosphären.

Den Coëfficienten der Compressibilität fand METZ (P. II, 41, 663) für Zuckerlösungen vom specifischen Gewichte 1,350 bei 13,5°: $\dot{K}\ 10^6 = 20{,}827$.

Dampfdruck; Siedepunkts-Erhöhung. Die Dampftensionen der Zuckerlösungen wurden zuerst von WÜLLNER (P. 103, 529) untersucht, der folgende Resultate fand:

Temperatur °C.	S	V_{50}	V_{100}	V_{150}
20,2	30,13	1,49	2,68	3,97
40,1	55,20	2,38	4,66	6,58
51,6	99,58	3,86	7,23	11,29
61,5	159,50	5,93	11,96	18,49
73,1	266,29	8,98	16,99	26,67
80,4	360,49	11,85	24,05	37,85
90,9	543,72	16,43	34,14	51,85
100,9	784,83	23,76	49,79	79,85

Es bedeutet hierbei S die in Millimetern Quecksilber ausgedrückte Spannkraft des Wasserdampfes bei der entsprechenden Temperatur, und V die Verminderung dieser Spannkraft durch Lösen von 50, 100 und 150 Proc. Zucker. Bezeichnet man die Abnahme der Tension beim Lösen von einem Theile Zucker in 100 Theilen Wasser mit A, und die Temperatur mit T, so berechnet sich aus obigen Zahlen die allgemeine Formel:

$$A = 0{,}00074\ T - 0{,}00000012\ T^2.$$

Der Theorie nach nimmt die Dampfdruck-Verminderung proportional der Menge des gelösten Zucker zu, ist aber für eine gegebene Lösung von der Temperatur so gut wie unabhängig, d. h. die Verminderung der Tension beträgt bei jeder Temperatur einen und denselben Bruchtheil vom Dampfdrucke der reinen

Flüssigkeit, und wenn f und f' den Dampfdruck von Lösungsmittel und Lösung, und p den Procentgehalt der letzteren bedeuten, so hat man $\frac{f-f'}{f} = p.K$, und die Constante K stellt die relative Verminderung des Dampfdruckes für $p = 1$ dar. Je verdünnter die Lösung ist, desto annähernder trifft diese Grenzgleichung zu, während sich bei höheren Concentrationen erhebliche Abweichungen zeigen, und WÜLLNER's Annahmen nicht mehr ausreichen (EMDEN, P. II, 31, 145; TAMMANN, B. 20, R. 763; RAOULT, Z. Ph. 2, 367).

Bezieht man die Constante K auf das Moleculargewicht μ der gelösten Substanz, so hat man als moleculare Tensionserniedrigung: $K = \frac{f-f'}{f \cdot p}\mu$, und $\frac{f-f'}{f}$ erweist sich unabhängig von der Temperatur, sowie, falls p nicht zu gross ist (d. h. für relativ verdünnte Lösungen) auch von p; für Rohrzucker in wässeriger Lösung wurde gefunden $K = 0{,}185$. Bezeichnet man mit μ' das Moleculargewicht des Lösungsmittels, so zeigt sich $\frac{K}{\mu'}$, d. i. die relative Tensionsverminderung durch ein Molecül Substanz (gelöst in 100 Molecülen des Lösungsmittels), annähernd stets $= 0{,}0105$, bleibt also constant, obwohl K und μ' selbst variiren (RAOULT, C. r. 103, 1125; 104, 976 und 1430). Durch directe Bestimmung an einer wässerigen 38 procentigen Zuckerlösung, ein Molecül Rohrzucker in 100 Molecülen Wasser enthaltend, fand WALKER (Z. Ph. 2, 602) den Werth 0,0130, der mit dem RAOULT'schen gut übereinstimmt, um so mehr, als dessen Entwickelungen voraussetzen, dass $\frac{f-f'}{f}$ der Concentration proportional ist, was genau nur für verdünnte Lösungen zutrifft.

Die Versuche über Dampfspannungen von Zuckerlösungen, die DIETERICI anstellte (P. II, 42, 513; 62, 616; 67, 859), und aus denen er das Vorliegen grosser Unregelmässigkeiten, sowie die Ungenauigkeit der VAN 'T HOFF'schen Grundgleichungen folgerte, und ebenso vermuthlich auch jene von WITT (C. 1900, 946), sind nach OSTWALD (Z. Ph. 26, 179), ABEGG (P. II, 64, 486), und WILDERMANN (Z. Ph. 30, 361 und 585; 32, 299) sowohl hinsichtlich der Resultate als auch der Schlussfolgerungen unzuverlässig, — wogegen DIETERICI allerdings Einspruch erhebt (P. II, 64, 809). Nach VAN 'T HOFF steht es jedoch zweifellos fest, dass die älteren Methoden der Tensionsmessung zwar bequemer, aber auch

weit unsicherer sind als z. B. die der Messung osmotischer Drucke, wie denn z. B. der osmotische Druck einer einprocentigen Zuckerlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur 53,5 cm, die Tensionsabnahme für die nämliche Lösung bei 100° aber nur 0,4 mm beträgt; ausserdem hat DIETERICI nach WILDERMANN bei viel zu hohen Concentrationen gearbeitet, die jenseits der für VAN 'T HOFF's Gesetze gültigen Grenzen liegen. Bei Anwendung verbesserter Methoden und verdünnterer Lösungen erhält man jedoch nach WILDERMANN (Z. Ph. 32, 299) und SMITS (J. Ph. 39, 385) Zahlen, aus denen sich der i-Werth von VAN 'T HOFF, dessen Theorie entsprechend, fast genau = 1 ergiebt; bezeichnet man mit c die Concentration in Molen auf 1000 g Wasser, und mit p die moleculare Dampfspannungs-Erniedrigung in Millimetern Quecksilber bei 0°, so hat man nach SMITS:

c	p	i	c	p	i
0,0849	0,083	1	0,0500	0,084	1
0,1729	0,083	1	0,1723	0,086	1,03
0.2834	0,084	1	0,4541	0,087	1,05
0,7791	0,083	1,001	1,0089	0,090	1,08
1,8821	0,093	1,115			

Es wächst also p nur äusserst langsam mit steigendem c, und i ist für Lösungen bis $c = 1$ so gut wie constant; zu dem nämlichen Schlusse führt auch ein Vergleich der Werthe für p und für die moleculare Gefrierpunkts-Depression Δ (s. unten), nach den Formeln von RAOULT und VAN LAAR (Z. Ph. 15, 457):

c	Δ	p	i n. VAN LAAR	i nach SMITS
0,0284	1,8667	0,084 21	1,004	1,013
0,0652	1,8660	0,085 43	1,013	1,027
0,1250	1,8976	0,085 76	1,020	1,031
0,2500	1,9224	0,086 68	1,033	1,042
0,5056	1,9565	0,087 61	1,050	1,057
1,0107	2,0676	0,089 94	1,110	1,082

Auf den Zusammenhang zwischen Dampfdruck-Verminderung, Gefrierpunkts-Depression, osmotischem Drucke, u. s. f. kann jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, und es sei in dieser Hinsicht u. a. auf eine Abhandlung von GAHL (Z. Ph. 33, 178) verwiesen; ebenso kann auf den Zusammenhang zwischen

Dampfdruck-Verminderung und Siedepunkts-Erhöhung nur hingedeutet werden. BECKMANN (Z. Ph. 6, 459) fand für wässerige Lösungen nachstehende Werthe, wobei stets 41,73 g Lösungsmittel zur Anwendung kamen:

g Substanz	Siedepunkts-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mole auf 1000 g Lösungsmittel	Moleculare Siedepunkts-Erhöhung
2,0274	0,069	4,86	0,142	4,86
3,0249	0,103	7,25	0,212	4.86
5,0317	0,169	12,06	0,352	4,79
6,9897	0,242	16,75	0,489	4,94
9,0464	0,315	21,68	0,634	5,00

Nach JÜTTNER (Z. Ph. 38, 107) sind diese Werthe zu niedrig und besser durch nachstehende zu ersetzen:

n	*d T*	*n*	*d T*	*n*	*d T*
0,330	0,173	0,958	0,538	1,975	1,172
0,433	0,240	1,081	0,597	2,455	1,468
0,481	0,253	1,076	0,626	2,466	1,508
0,545	0,295	1,316	0,730	2,946	1,831
0,633	0,363	1,324	0,742	2,954	1,874
0,637	0,362	1,965	1,144		

Um sie völlig genau zu machen, hat man noch eine Correctur anzubringen, und sie $= dT \times 1{,}03$ zu setzen (Z. Ph. 38, 88).

Sowohl die Methoden der Dampfdruck-Verminderung wie die der Siedepunkts-Erhöhung sind vielfach benutzt worden, um die Moleculargrösse des Rohrzuckers zu bestimmen. Mit ersterer fanden die theoretische Zahl 342 GUGLIELMO (Z. Ph. 23, 367) und VAN 'T HOFF in wässeriger, FRANKLIN und KRAUS (Am. 20, 836) in ammoniakalischer Lösung; mit letzterer ermittelten 338 bis 340 BECKMANN (Z. Ph. 6, 637), WILEY (N. 70, 190), BARONI (G. 23, 249), und LANDSBERGER (B. 31, 471) in wässeriger Lösung, während WILCOX (C. 1902, 182) unregelmässige, mit steigender Concentration von 288 bis 327 wachsende Werthe beobachtete. In Pyridin-haltiger Lösung fand derselbe Forscher von 305 bis 362 zunehmende Zahlen (Z. Ph. 42, 382); nach einer Voraussage von BRÜHL (Z. Ph. 18, 517) sind solche auch bei der Prüfung alkoholischer Lösungen zu erwarten.

Gefrierpunkts-Erniedrigung. Die Erniedrigung des Ge-

frierpunktes des reinen Wassers durch Auflösen von Zucker ist zuerst von RAOULT gemessen worden, und zwar fand dieser Forscher, dass beim Lösen von 1 g Rohrzucker in 100 g Wasser der Gefrierpunkt um 0,054° C. sinkt; bezeichnet man diese Depression mit Δ und die in 100 g Wasser gelösten Gramme Zucker mit p, so ist die moleculare Gefrierpunkts-Erniedrigung $\Delta m = \frac{\Delta}{p} \cdot 342 = 18{,}5$ (C. r. 94, 1517; A. ch. V, 28, 137). Der wichtigen von RAOULT (C. r. 101, 1056; 103, 1125) und VAN 'T HOFF (Z. Ph. 1, 481) aufgedeckten Beziehungen halber, die zwischen Gefrierpunkts-Erniedrigung, Dampfdruck-Verminderung, Siedepunkts-Erhöhung, osmotischem Drucke, und Moleculargewicht bestehen, und hier als bekannt vorauszusetzen sind, sowie mit Rücksicht auf die Bedeutung der Gefrierpunkts-Depression für die Bestimmung der Moleculargrösse, sind mannigfache Versuche zur Feststellung dieses Werthes gemacht worden, und haben einen weitgehenden Wandel der Ansichten gezeitigt.

RAOULT äusserte zunächst auf Grund seiner Messungen die Meinung (A. ch. VI, 8, 289), dass die moleculare Depression Δm nicht völlig constant sei, sondern für stark verdünnte Lösungen plötzlich bedeutend ansteige, und TRAUBE glaubte diese Beobachtungen bestätigen zu können (B. 24, 743 und 1321), gab aber dabei selbst theilweise völlig abnorme Zahlen an, deren Unrichtigkeit, die besonders NERNST (C. 91 b, 6), EYKMAN (B. 24, 1783), und ARRHENIUS (B. 24, 2255) hervorhoben, er schliesslich anerkannte (B. 24, 1855 und 3071; 25, 1242). Hingegen ermittelte ARRHENIUS (Z. Ph. 2, 491; B. 24, 230) folgende Werthe:

g auf 100 ccm	g-Molecüle auf 1 Liter Lösung	Gefrierpunkts-Erniedrigung Δ	Molecular-Depression Δm
1,523	0,0445	0,091	20,4
3,246	0,0947	0,200	21,1
5,629	0,1650	0,337	20,5
10,797	0,3160	0,670	21,2
16,880	0,4940	1,113	22,5
27,650	0,8090	2,037	25,4
34,560	1,0100	2,740	27,1

die ihn zur Annahme führten, dass (entgegen RAOULT) Δm, fast proportional der Concentration, von 18,6 (für äusserst verdünnte Lösungen) bis 27,1 (für die ein Mol enthaltende Lösung) an-

steige. Die Thatsache des Ansteigens bestätigte auch PICKERING, stellte aber gewisse plötzliche Aenderungen der Depression als mindestens so wahrscheinlich hin, dass es nicht gestattet sei, die Depression als geradlinige Function der Concentration zu betrachten (B. 24, 1579, 3323, 3328; 25, 1599 und 1858), — eine Folgerung, zu der nach JONES (Z. Ph. 11, 116) und LOOMIS (P. II, 51, 500) die vorliegenden Beobachtungen durchaus kein Recht gaben.

RAOULT wiederholte nun seine ersten Versuche (C. r. 114, 268; Z. Ph. 9, 346), berechnete die Concentration nach Grammmolekeln des gelösten Körpers auf 1000 g Lösungsmittel (und nicht, wie ARRHENIUS auf 1000 g Lösung), und behauptete daraufhin, dass Δm mit steigender Verdünnung (oder mit fallender Concentration) etwas sinke, wenn die Lösungen mehr als 0,1-normal seien, andernfalls aber steige. Für Lösungen mit $m = 0,01$ bis 0,20 konnte dies indess LOOMIS (B. 26, 797) keineswegs bestätigen; die Richtigkeit seiner Befunde bestritt JONES (Z. Ph. 12, 641), erhielt aber selbst so abnorme und auffällige Resultate, dass PICKERING (N. 69, 81), sowie KOHLRAUSCH und LOOMIS (P. II, 51, 500) zur Ansicht kamen, die Versuchsergebnisse müssten erhebliche Irrthümer enthalten.

Dass dies in der That der Fall war, und dass sowohl den von JONES, als auch den von fast allen seinen Vorgängern angegebenen Werthen Fehler verschiedener Grösse und Richtung anhafteten, bewiesen zuerst NERNST und ABEGG (Z. Ph. 15, 681; 20, 207) und WILDERMANN (Z. Ph. 15, 337; 19, 233; 30, 509 und 585), später auch RAOULT (Z. Ph. 20, 604; 27, 617), LOOMIS (Z. Ph. 32, 606, 37, 407), und RICHARDS (Z. Ph. 44, 563), und deckten zugleich die Ursachen dieser Fehler auf; sie liegen theils in der Art der Versuchsanstellung (Einflüsse der Temperatur der Kältemischung, der Aussentemperatur, des Luftdruckes, des Luftgehaltes im Wasser, der Einrichtung des Kältebades und Gefriergefässes, der Wärmeerzeugung beim Rühren), theils in der Graduirung der Instrumente (Fehler der Scala; Veränderung des Nullpunktes, besonders auch durch den Luftdruck; Art der Aufbewahrung), theils in der Handhabung der Instrumente (rotirendes Rühren; Art und Geschwindigkeit des Rührens; Art, Menge, Oberfläche, Ausscheidungs- und Lösungs-Geschwindigkeit des Eises), theils endlich in der Langsamkeit der Erreichung des Gleichgewichts-Zustandes, und veranlassen gerade bei der Bestimmung des Gefrierpunktes von reinem Wasser und von verdünnten Zucker-

lösungen leicht beträchtliche Differenzen, — wie dies für Wasser bereits WILDERMANN (Z. Ph. 15, 538), LEWIS (Z. Ph. 15, 365), und auch JONES selbst beobachtet hatten —, so dass die Gefrierpunktserniedrigung, je nach den Umständen, zu gross (wie von JONES) oder zu klein (wie von LOOMIS) gefunden wird. NERNST und ABEGG versuchten, die angegebenen Einflüsse in Rechnung zu ziehen und die direct beobachteten Werthe entsprechend zu corrigiren; bedeuten $\varDelta t$ und $\varDelta'$ die beobachtete und die corrigirte Gefrierpunktsdepression, m und m' die Anzahl g-Mol. auf 100 g Wasser bezw. auf einen Liter Lösung, sowie $\frac{\varDelta}{m}$, $\frac{\varDelta'}{m}$ und $\frac{\varDelta'}{m'}$ die beobachteten und die corrigirten molecularen Depressionen des Gefrierpunktes, so ergiebt sich ihren Rechnungen gemäss:

$\varDelta$	$\varDelta'$	m	$\frac{\varDelta}{m}$	$\frac{\varDelta'}{m'}$	m'	$\frac{\varDelta'}{m'}$
0,0277	0,0377	0,0178	1,55	1,88	0,01785	1,89
0,0612	0,0634	0,0353	1,73	1,79	0,03505	1,81
0,1222	0,1247	0,0688	1,78	1,81	0,06776	1,84
0,2410	0,2450	0,1305	1,85	1,88	0,12690	1,93

Wie ersichtlich, weichen also die corrigirten Zahlen von den direct beobachteten ganz beträchtlich ab, ihr Mittelwerth 1,86 stimmt aber mit dem theoretisch zu erwartenden überein, wenn man (nach RAOULT) die Concentration in g-Mol. auf 1000 g Wasser zählt, während bei der Zählung in g-Mol. auf den Liter Lösung (nach ARRHENIUS) Differenzen verbleiben; insoweit sich die Angaben von ARRHENIUS (2,02), RAOULT (2,07), JONES (2,18), und LOOMIS (1,81), rechnerisch corrigiren lassen, führen sie gleichfalls zum Werthe 1,86. Die nämliche Mittelzahl 1,87 leitet sich auch aus Versuchen von WILDERMANN (a. a. O.) sowie MEYER und WILDERMANN (P. M. 40, 119) mit verdünnten Zuckerlösungen ab, deren Ergebnisse mittelst verschiedener Controlmethoden genau bestätigt gefunden wurden. Bezeichnet α die Zahl gelöster Mol. im Liter, $\varDelta$ die beobachtete Gefrierpunktsdepression, b die Anzahl Grade der Ueberkühlung, c die Procente des als Eis ausgeschiedenen Lösungsmittels, d einen Factor, mit dem α zu multipliciren ist, um $\alpha_{corr.}$ (d. i. die Concentration der Lösung nach der Eisabscheidung) zu erhalten, und $\varDelta m$ die moleculare Depression des Gefrierpunktes, so hat man:

α	Δ	b	c	d	$\alpha_{corr.}$	Δm
0,006 535	0,011 67	0,888	1,06	100/98,94	0,006 602	177,2
0,019 344	0,036 01	0,855	1,03	100/98,97	0,019 546	184,7
0,031 640	0,059 56	0,731	0,88	100/99,12	0,031 920	186,7
0,043 430	0,080 89	0,789	0,95	100/99,05	0,043 860	184,5
0,054 770	0,102 67	0,755	0,91	100/99,06	0,055 270	185,8
0,065 650	0,124 01	0,673	0,81	100/99,19	0,066 190	187,5
0,076 090	0,144 67	0,751	0,90	100/99,10	0,076 780	188,5
0,086 120	0,164 01	0,643	0,77	100/99,25	0,086 790	189,1

Die moleculare Depression $\Delta m = \frac{\Delta}{\alpha_{corr.}} . 100$ stimmt also im Mittel mit dem theoretischen Werthe VAN'T HOFF's 1,86 bezw. 186,0 durchaus überein.

Die Bemühungen von JONES (Z. Ph. 18, 283), Einsprüche gegen die Resultate von NERNST und ABEGG zu erheben, blieben ohne Erfolg (Z. Ph. 18, 658), und die späteren Messungen von WILDERMANN (Z. Ph. 19, 233; 25, 701; 32, 288), ABEGG (Z. Ph. 20, 207; P. II, 64, 486), LOOMIS (P. II, 57, 521), PONSOT (C. r. 122, 168; 125, 867), sowie BATTELLI und STEFANINI (Z. Ph. 30, 717) ergaben sämmtlich Zahlen, die im Ganzen dem berichtigten VAN 'T HOFF'schen Werthe (1,86) desto näher kamen, je sorgfältiger alle Fehlerquellen vermieden wurden.

RAOULT, der letztere einem eingehenden und stets fortgesetzten Studium unterwarf, war inzwischen zur Erkenntniss gekommen, dass auch die besten älteren Bestimmungen, sowohl seine eigenen, wie die von EYKMAN, LOOMIS, und WILDERMANN, nicht genügend genau seien, und zwar wegen Vernachlässigung des erst von LOOMIS in seiner ganzen Bedeutung erkannten Zusammenfallens der Gefrier-, mit der Convergenz-Temperatur, d. i. mit jener Temperatur, zu der die Lösung, ohne zu gefrieren, asymptotisch hinstreben würde; er stellte daher, mit der äussersten erreichbaren Präcision, neue Versuche an (Z. Ph. 27, 617; C. r. 125, 751). Bezeichnet man mit Δ_1 die wahre Gefrierpunkts-Depression (entsprechend einer Differenz der Gefrier- und Convergenz-Temperatur, oder Ueberkaltung, = 0), mit Δ die beobachtete Depression (entsprechend einer Ueberkaltung von s^0), mit P das in 100 g Wasser gelöste Zuckergewicht, mit $\Delta m = \frac{\Delta_1}{P}$ die corrigirte Moleculardepression (für $s = 0$), und mit k den relativen

Fehler für eine Ueberkaltung von $s = 1^0$, so ist, bei gegebener Concentration, $k = \frac{\Delta - \Delta_1}{\Delta_1 . s}$, die Differenz $\Delta - \Delta_1$ sehr annähernd proportional der Ueberkaltung, und man hat:

P	Δ'	Δm	k
0,9729	0,0532	18,70	0,015
2,2311	0,1230	18,85	0,016
4,2756	0,2372	18,97	0,015
8,5500	0,4806	19,22	0,016
17,2920	0,9892	19,59	0,016
34,5650	0,9897	20,97	0,015

Trägt man die Werthe für Δ_1 als Abscissen, die für Δm als Ordinaten auf, so wird der Verlauf der molecularen Erniedrigungen durch eine Gerade wiedergegeben, deren Gleichung $\Delta m = 18,72 + (\Delta_1 \times 0,99)$ ist, und diese Beziehung gilt für $\Delta_1 = 0,05$ bis 2^0, und für $P = 1$ bis 34.

Ob Δm mit stark wachsender Verdünnung der Lösung noch weiter abnehme, wie dies LOOMIS und WILDERMANN angaben, erklärte RAOULT auf Grund obiger Zahlen noch nicht sicher entscheiden zu können; die gegentheilige Behauptung von PONSOT (C. r. 122, 168) bezeichnete er aber als entschieden unrichtig, und das mit Recht, denn spätere Versuche von LOOMIS (Z. Ph. 37, 407) zeigten, dass die Extrapolation für Lösungen über $m = 0,01$ hinaus bis zur äussersten Verdünnung, für Zucker (wie noch für 25 andere Nichtelektrolyten) den VAN 'T HOFF'schen Werth 1,85 bis 1,86 ergiebt, also keinesfalls irgend welche Zunahme erkennen lässt. Unzuverlässig sind nach RAOULT auch die Zahlen, die PONSOT für höhere Concentrationen (bis $p = 9,777$) fand (Bl. III, 17, 395 und 741), doch fehlt es in dieser Richtung überhaupt noch an genügenden Beobachtungen; für $p = 29,82$ bis 72,19 betragen nach EWAN (Z. Ph. 31, 27) die Depressionen $\Delta = 1,768$ bis $4,885^0$, und man hat $\Delta m = 18,58 + 0,97\ \Delta$, während sich aus RAOULT's Zahlen $\Delta m = 18,72 + 0,99\ \Delta$ berechnet; ganz unregelmässige Werthe, die zu Moleculargrössen von 360 und 212 führen, fand KAHLENBERG (C. 1901 b, 758) für Lösungen mit $p = 20,75$ und 289,4.

Dass indessen Δm thatsächlich nicht völlig constant ist, sondern innerhalb gewisser enger Grenzen Schwankungen unterliegt, zeigten weitere Untersuchungen von LOOMIS (Z. Ph. 32,

606; 37, 407), deren grosser Genauigkeit leider durch die Wahl von Kandiszucker als Ausgangsmaterial einiger Abbruch geschieht. Bezeichnet man mit m und m' die Molen auf 1000 g Lösung und Wasser, mit P die g Substanz auf 1000 g Wasser, mit $\varDelta$ die Depression, und mit $\frac{\varDelta}{m}$ und $\frac{\varDelta}{m'}$ die beobachtete und corrigirte moleculare Depression, so hat man:

m	$\varDelta$	$\frac{\varDelta}{m}$	P	m'	$\frac{\varDelta}{m'}$
0,01	0,0187	1,87	3,432	0,0100	1,87
0,02	0,0378	1,89	6,879	0,0210	1,88
0,05	0,0947	1,89	17,310	0,0506	1,87
0,10	0,1918	1,92	34,960	0,1022	1,88
0,20	0,3960	1,98	71,600	0,2093	1,89

Auch durch die vorgenommenen Correcturen ist also keine völlige Constanz der Werthe für $\frac{\varDelta}{m'}$ zu erreichen, vielmehr sind diese etwas veränderlich, und nehmen, wie auch HAUSRATH bestätigte (P. III, 9, 522), mit steigender Concentration ein wenig zu; mit Sicherheit lassen sich die Gründe hierfür noch nicht angeben, vermuthlich aber kommen Wirkungen der Eigenvolume, der Anziehung, und der Associationen der Molekeln in Frage.

Ueber die Erniedrigung des Gefrierpunktes verdünnter, mit etwas Alkohol versetzter Zuckerlösungen, haben PICKERING (B. 24, 1579) und MACINTOSH (C. 97 b, 87) einige Versuche angestellt, die indessen keine bestimmten Folgerungen ergaben; die Depressionen zeigten sich bei Gegenwart von Alkohol zumeist nicht unerheblich geringer als in rein wässeriger Lösung. Nach TANATAR, CHOINA und KOZIREFF (Z. Ph. 15, 124) ist jedoch das gerade Gegentheil der Fall, d. h. die Depression wird in alkoholischen und auch in methylalkoholischen Lösungen bedeutend grösser gefunden als in rein wässerigen; für Lösungen von 1 g-Mol. Rohrzucker in 1 Liter reinem, und in 1 Liter je 100, 200 und 300 g Alkohol enthaltendem Wasser, wurde ermittelt: $\varDelta = 1{,}85$, 2,90, 3,65, 3,85, und für Lösungen in 1 Liter 100 und 200 g Methylalkohol enthaltendem Wasser: $\varDelta = 2{,}85$ und 3,60, bezw. für $^1/_2$ g-Mol. $\varDelta = 1{,}62$ und 1,90. Aehnliche Erscheinungen beobachtete für Lösungen von Kupfervitriol und Zucker TAMMANN (Z. Ph. 9, 97), und für Lösungen von Methylalkohol oder Glycerin

und Zucker ABEGG (Z. Ph. 15, 257). Dieses anscheinend sehr auffällige Verhalten lässt sich jedoch, nach ABEGG (a. a. O.), mittelst gewisser einfacher Annahmen theoretisch befriedigend erklären, ja selbst seiner Grösse nach im Voraus berechnen; auf die Art dieser theoretischen Vorstellungen, die namentlich den Zusammenhang der osmotischen Arbeit mit der Gefrierpunkts-Erniedrigung (besonders in concentrirten Lösungen) betreffen, kann jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, auch scheinen sie sich nicht ohne weiteres verallgemeinern zu lassen, denn für Lösungen von Zucker und Harnstoff, wie auch für d-Glykose, Harnstoff, und Anilin enthaltende, gelangte WILDERMANN zur normalen Constante 1,87 (Z. Ph. 19, 245), und OSAKA fand für verschiedene Salzmischungen die Depression höchstens gleich der Summe der Einzeldepressionen, in der Regel aber etwas niedriger (Z. Ph. 41, 563).

Wie COPPET entdeckte (C. r. 115, 606), wird, proportional der Menge gelöster Substanz, ebenso wie der Gefrierpunkt des Wassers, auch die Temperatur seines Dichte-Maximums herabgesetzt, und zwar ist letztere Depression, bei Anwendung von Rohrzucker, etwa achtmal grösser als erstere, und daher der Messung leicht zugänglich. Bestimmt man die Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums und der Gefrierpunktstemperatur für Zuckerlösungen von $c = 0{,}7$ bis 11,0, so nimmt der Quotient dieser Zahlen von 7,1 bis 8,1 zu, es ist also (wie zu erwarten) keine genaue Proportionalität vorhanden (COPPET, A. ch. IV, 3, 268). Die moleculare Erniedrigung des Dichte-Maximums für Lösungen mit 0,3 bis 11,5 Proc. Zucker beträgt $\frac{D^0}{m} = 14$ bis 16.

Elektrisches Leitungsvermögen. Wie bereits 1796 VOLTA und später FARADAY beobachteten, und BONTY (C. r. 99, 30), FERMI (Chz. 15, R. 286), ULSCH (N. Z. 42, 261), und KULLGREN (Z. Ph. 41, 415) bestätigten, leitet Zucker in gelöstem Zustande die Elektricität ebenso wenig wie in krystallisirtem oder geschmolzenem; nach KULLGREN ist die Constante des elektrischen Leitungsvermögens für eine wässerige Lösung mit $^1/_5$ Mol. reinen, völlig alkalifreien Zuckers bei 20° $k = 2{,}3 \times 10^{-6}$, also nicht grösser als die für gutes destillirtes Wasser selbst. Befunde, die vielmals höhere Werthe ergaben, wie jene von FOCK (F. 29, 48; B. 24, 1861) oder von GIN und LELEUX (S. ind. 45, 608), sind daher als irrthümlich anzusehen, und beruhten vermuthlich, wie schon OSTWALD annahm (Z. Ph. 19, 382), auf der Gegenwart von

Spuren Salzen. Es erübrigt daher, auf die Formeln einzugehen, durch die GIN und LELEUX den specifischen Leitungswiderstand als Function von Concentration, Temperatur, und Stromdichte darzustellen gedachten; erwähnt sei aber, dass die von ihnen vorausgesetzte Wanderung des Zuckers zum positiven Pole nicht nachzuweisen war, und dass beim Einleiten eines Stromes von constanter Intensität ein rasches Absinken des anfänglichen Widerstandes auf eine constante, auch beim Unterbrechen des Stromes noch eine kurze messbare Zeit beharrende Grösse merklich gewesen sein soll.

Dass beim Einleiten kräftiger elektrischer Ströme Inversion und weiterhin tiefere Zersetzung erfolgt, beobachtete schon BRESTER (Bl. I, 8, 23); es scheidet sich hierbei anfangs am positiven Pole Sauerstoff, am negativen Wasserstoff aus, deren Mengen sich mit wachsender Stromstärke dem Verhältnisse 1:2 nähern, später aber entstehen auch Kohlensäure und andere, durch Bleiessig fällbare Säuren, wobei die Lösung stark reducirend wird, und intensiv saure Reaction annimmt. LANDOLT (Z. 35, 597) erhielt, als er durch eine 30 procentige Zuckerlösung den Strom von zwölf GROVE'schen Elementen, der in der Minute 109,2 ccm Knallgas entwickelte, mittelst 8 mm breiter, 50 mm langer, 10 mm von einander entfernter Platinelektroden leitete, binnen einer Stunde bei Zimmertemperatur nur 1 ccm, und bei 100° C. 8 ccm Knallgas, wobei im letzteren Falle Reductionsvermögen und schwache Säurebildung bemerklich war.

BERSCH (Ö. 22, 65) leitete bei 19° C. durch zehnprocentige, der besseren Leitfähigkeit wegen mit 0,5 Proc. saurem Kaliumoxalat versetzte Zuckerlösung einen Strom von 22 Ampère und 5,5 Volt, wobei er entweder Zink- oder Platin-Elektroden benutzte; 100 ccm Lösung enthielten dabei in Milligrammen:

nach Minuten	Zinkelektroden			Platinelektroden	
	Oxalat	Zink	Invertzucker	Oxalat	Invertzucker
0	500	0	0	500	0
10	—	—	210	—	270
20	—	—	250	—	380
30	430	125	300	327	510
40	—	—	301	—	615
50	—	—	303	—	633
60	320	203	303	217	650

In beiden Fällen trat demnach Inversion ein, bei Anwendung von Platinelektroden jedoch viel stärkere, vermuthlich weil das in Lösung gehende Zink die Flüssigkeit vor Säuerung schützt, so dass nur der Strom als solcher zersetzend wirkt; das Oxalat wurde ebenfalls zerlegt.

Völlige Oxydation des Zuckers zu Wasser und Kohlensäure gelingt nach ULSCH (a. a. O.) in rein wässeriger Lösung auf keine Weise, und auch auf Zusatz von Schwefelsäure, Schwefelsäure und Mangansulfat, oder Kalilauge werden maximal 63, 95, und 96,6 Proc. des Kohlenstoffes oxydirt; elektrolysirt man aber erst in heisser, Barythydrat enthaltender Lösung, und dann unter Zugabe von Kaliumpermanganat im siedenden Wasserbade, so kann der angestrebte Erfolg erreicht werden.

Dass die Leitfähigkeit von Salzen durch Zuckerzusatz erheblich vermindert werde, beobachtete zuerst LANDOLT (a. a. O.); eine Lösung mit 2,5 Proc. Kaliumsulfat entwickelte unter den oben angegebenen Umständen in einer Minute bei 18 bis 20° 23,49 ccm Knallgas, auf Zugabe von 20, 40 bezw. 60 Theilen Zucker aber nur 16,74, 10,83 bezw. 7,18 ccm, und auch bei 100° C. ergab die zweite dieser Mischungen nur 26,42 ccm. Nach JÄGER (M. 8, 725) und ARRHENIUS (Z. Ph. 9, 487) findet auch bei den Lösungen anderer Salze durch Zuckerzusatz stets eine Verminderung der Leitfähigkeit statt, und ihr Grad hängt hauptsächlich von der Natur der Salze ab; auf die in einer Zuckerlösung enthaltene Menge gewisser Salze lässt sich durch Bestimmung der Leitfähigkeit ein Schluss ziehen. MARTIN und MASSON untersuchten $^1/_{10}$-normale Lösungen von Chlorkalium und Salzsäure (Z. Ph. 40, 509), und fanden, dass die ursprüngliche Leitfähigkeit l_o bei steigendem Zusatze von Zucker rasch auf l falle, und dass hierfür die Gleichung $l = l_o\ (1 - \alpha x)$ gelte, in der x den Zuckergehalt der Lösung und α eine Constante bedeutet; wendet man eine $^1/_{10}$-normale Kalilösung an, so fällt die Leitfähigkeit noch viel rascher, da neben der gesteigerten inneren Reibung und der Viscosität offenbar auch die Bildung von Kaliumsaccharat in Frage kommt. Ueber verwandte Beobachtungen von KULLGREN (Z. Ph. 37, 613) s. weiter unten.

Die Dielektricitäts-Constante E des Zuckers in wässeriger und alkoholischer Lösung beträgt nach THWING (Z. Ph. 14, 292) 52,0 bezw. 55,0; nach DRUDE (Z. Ph. 23, 305) ergeben aber wässerige Lösungen von 40 und 65 Proc. bei 17° $E = 67{,}5$ und 45,3, woraus sich, da für Wasser $E = 81{,}7$ ist, für Zucker

$E = 35,2$ und 14,3 berechnet, also ein Werth, der weit hinter dem von THWING angegebenen zurückbleibt. Diese Differenzen rühren vermuthlich daher, dass E mit der Temperatur und Concentration der Lösungen, und mit der Schnelligkeit der elektrischen Schwingungen stark variirt, namentlich bei Stoffen mit sog. abnormer Absorption; für Schwingungen von grosser Schnelligkeit (400 Millionen in der Secunde) zeigen aber gerade Zuckerlösungen eine hohe abnorme Absorption, d. h. eine sehr viel grössere als die der elektrischen Leitfähigkeit für constante Ströme entsprechende (DRUDE, a. a. O.; B. 30, 940. BRÜHL, Z. Ph. 30, 37).

Löslichkeit von Salzen und anderen Stoffen in Zuckerlösungen; Melassenbildung. Ueber die Löslichkeit der verschiedensten anorganischen und organischen Verbindungen in Zuckerlösungen, und über deren Einwirkung auf die Krystallisation des Zuckers liegt eine grosse Anzahl von Versuchen vor, zu denen meist die Frage über die Entstehung und das Wesen der Melasse die Veranlassung gegeben hat. Die Aufgabe, den Einfluss fremder Substanzen, einzeln und in Combination mit einander, zu ermitteln, gestaltete sich insofern noch verwickelter, als Zuckerlösungen auch solche Stoffe aufnehmen, die in Wasser nicht, oder nur sehr wenig löslich sind. Zu diesen gehören z. B. das Calciumcarbonat (BARRESWIL, J. pr. I, 53, 62), das Calciumsulfat (SOSTMANN, Z. 16, 517), das Calciumphosphat (BOBIERRE, J. pr. I, 53, 508), das Calciumsulfit (DUBRUNFAUT), die Calciumsalze der Citronensäure, Oxalsäure und ähnlicher Pflanzensäuren (MICHAELIS, Z. 5, 213; SCHEIBLER, Z. 16, 174; DEHN, Z. 18, 192; PELLET, Bl. Ass. 9, 314), das Magnesiumcarbonat (DUBRUNFAUT), das Strontiumcarbonat und Strontiumsulfat (DUBRUNFAUT), das Baryumsulfit (BEAUDET, S. ind. 45, 119), das Bleioxyd (WEISBERG, S. B. 16, 162), das Bleioxalat (SCHEIBLER, Z. 16, 174), das Bleisulfat (DEHN, Z. 18, 192), das Bleinitrat (HERLES, Z. B. 14, 344), die Kieselsäure und ihre Hydrate (HAYES, 1874; PELLET, N. Z. 12, 230; LIPPMANN, D. Z. 12, 1303), die Aluminium- und Chromoxydhydrate (LIPPMANN, a. a. O.; STROMEYER, A. ph. III, 25, 229), die Mangansuperoxydhydrate (MAUMENÉ, S. ind. 45, 441), die Schwefelverbindungen der Erdalkalien sowie des Kupfers, Eisens und Bleies (DUBRUNFAUT; PELLET, Bl. Ass. 11, 186), das Cholesterin (LIPPMANN, B. 20, 3204), die Eiweissstoffe (LIMBOURG, H. 13, 450), die Fette und fettsauren Salze (LIPPMANN, a. a. O.; PACHT, C. 89, 509), die Nitrocellulose (D. R-P. 140855), und zahlreiche andere

Substanzen. Aus der Praxis der Zuckerindustrie war es längst bekannt, dass eine Anzahl der genannten Stoffe in grösseren Mengen in den Säften gelöst bleiben, und sich erst allmählich im Laufe der Verdampfung und Verkochung ausscheiden, zunächst meistens Calciumphosphat und gewisse organische Calciumsalze, später Carbonate, Sulfate, Oxalate, Silicate u. s. f., — wie dies auch in neuerer Zeit noch PELLET (Bl. Ass. 18, 123), KOBUS (D. Z. 25, 1290), und EHRLICH (Z. 53, 817) bestätigen konnten.

Metalle lösen sich dagegen in wässerigen Zuckerlösungen, älteren Angaben zuwider, nicht unmittelbar auf. Bei anhaltendem Erhitzen (100 Stunden), besonders auf höhere Temperatur (150°), greifen jedoch wässerige Zuckerlösungen z. B. Eisen stark an, entwickeln Essigsäure und andere dunkel gefärbte syrupöse Säuren, die theilweise in Aether löslich sind, und nehmen unter Wasserstoffentwickelung bedeutende Mengen von Eisen auf, das grösstentheils an die Säuren gebunden wird (KLEIN und BERG, C. r. 102, 1170; CLAASSEN, D. Z. 11, 938); die Gegenwart von Alkalien (Ammoniak, Soda) erschwert oder hindert diesen Vorgang. Auch Zink wird unter starker Wasserstoffentwickelung rasch angegriffen, nicht aber Kupfer, Zinn, Blei, Cadmium, und Aluminium, und ebenso wenig Antimon (MORITZ und SCHNEIDER, Z. Ph. 41, 129); mit Magnesium reagirt Zuckerlösung anfangs rascher, später aber langsamer als reines Wasser (KAHLENBERG, C. 1903, 1249).

Quantitative Löslichkeitsbestimmungen stellte zuerst SOSTMANN an (a. a. O.), und beobachtete, dass heisse Zuckerlösungen die meisten der eingangs erwähnten Verbindungen desto leichter aufnehmen, je concentrirter sie sind; für kalte Lösungen fand hingegen JAKOBSTHAL (Z. 18, 649) die Löslichkeit mit der Concentration abnehmend, und zwar lösen nach ihm bei 17° 1000 ccm Zuckerlösung von:

	5 Proc.	10 Proc.	15 Proc.	20 Proc.	30 Proc.
Gyps . . . . g	2,095 00	1,946 00	1,593 00	1,538 50	1,333 00
Kohlensaures Calcium . „	0,026 85	0,035 65	0,023 55	0,021 70	0,008 45
Oxalsaures Calcium . . „	0,047 05	0,028 70	0,012 22	0,008 00	0,000 95
Phosphorsaures Calcium „	0,029 00	0,028 20	0,013 90	0,017 85	0,004 75
Citronensaures Calcium „	1,812 70	1,578 40	1,505 10	1,453 50	1,453 80
Kohlens. Magnesium . „	0,317 40	0,199 50	0,194 25	0,213 15	0,283 50

Ueber einzelne, meistens für die Praxis der Zuckerindustrie wichtige Substanzen liegen ferner nachstehende quantitative Angaben vor:

1. Von Calciumcarbonat lösen sich nach BATTUT (N. Z. 25, 238) in 100 ccm Zuckerlösung von $c = 10$ und 30 bei gewöhnlicher Temperatur 0,006 und 0,0034 g, während nach BRESLER (D. Z. 22, 675) bei $c = 10$ und 50 nur 0,0035 und 0,0007 g aufgenommen werden, und nach WACHTEL (Ö. 9, 236) und WEISBERG (S. B. 19, 409) bei mittlerer Wärme nur sehr wenig, und bei Siedehitze fast gar nichts; fällt man daher aus einer heissen kalkhaltigen Zuckerlösung den Kalk durch Kohlensäure, und lässt die Flüssigkeit abkühlen, so löst sich der Niederschlag theilweise wieder auf. Beim langsamen Verdunsten einer Calciumcarbonat-haltigen Zuckerlösung, in der Kälte, erhielt PELOUZE das Hydrat $CaCO_3 + 5H_2O$, das sein Krystallwasser schon bei 15° C., selbst unter Wasser, verliert.

2. Calciumbicarbonat ist bei 16° in 17 procentiger Zuckerlösung nicht löslicher als in Wasser (HERZFELD, Z. 49, 701).

3. Von Calciumsulfit lösen bei 17 bis 20° je 100 ccm Zuckerlösung von $c = 10$ und 30 nach BATTUT (a. a. O.) 0,0368 und 0,0374 g, von $c = 8$ nach ECKLEBEN (Z. 40, 810) 0,0175 g, und von $c = 10$ und 30 nach WEISBERG (Bl. Ass. 14, 485; Z. 46, 948) 0,0082 und 0,0080 g; aber auch letztere Zahlen gelten nur für frisch bereitete Lösungen, und fallen, infolge Bildung von Calciumsulfat, beim Stehen langsam (in 24 Stunden), beim Kochen rasch (in 1 bis 2 Stunden), auf 0,0066 und 0,0069, bezw. 0,0051 und 0,0025. GEESE (Z. 48, 103) fand die Löslichkeit in 100 ccm Zuckerlösung von $c = 10$

bei $t =$	20	30	40	50	60	70	80	90	100
g $CaSO_3$:	0,183	0,144	0,140	0,075	0,035	0,033	0,012	0,010	0,006,

und BRESLER (D. Z. 22, 675), annähernd übereinstimmend, für $c = 10$ und 50 bei $t = 75°$ 0,019 und 0,016; sie fällt, namentlich bei höherer Concentration, stark, falls gleichzeitig Alkali zugegen ist, z. B. für die genannten Lösungen bei Zugabe von 0,1 g Soda oder 0,028 g Aetzkalk auf 0,0085 und 0,0039, bezw. 0,0105 und 0,0049; AULARD (J. fabr. 38, 23) und WEISBERG (J. fabr. 38, 24) fanden dies bestätigt.

Versuche über die Löslichkeit des Calciumsulfites in alkalischen Zuckerlösungen unter Umständen, die denen des Fabrikbetriebes möglichst nahe kommen, stellte GEESE ebenfalls an (C. Z. 11, 1059); die Löslichkeit erwies sich als abhängig von der Con-

centration, der Temperatur, der Versuchsdauer, und von der anfänglichen und schliesslichen Alkalität der benutzten Lösungen.

4. Calciumbisulfit ist in Zuckerlösungen viel löslicher als Calciumsulfit, vor allem im Entstehungszustande (GROBERT, S. ind. 49, 386).

5. Calciumsulfat untersuchte zuerst SOSTMANN (Z. 16, 517), genauer aber erst STOLLE (Z. 50, 321). In 1000 ccm Zuckerlösung von 0 bis 55 Proc. lösen sich bei 30 bis 80° Gramme Gyps:

Zucker Proc.	30°	40°	50°	60°	70°	80°
0	—	2,157	1,730	1,730	1,652	1,710
10	2,041	1,730	1,730	1,547	1,574	1,613
20	1,808	1,652	1,419	1,380	1,419	0,263
27	1,550	1,438	1,361	1,283	1,283	0,973
35	1,263	1,050	1,088	1,108	0,914	—
42	1,030	—	0,777	0,816	0,855	0,729
49	—	1,564	0,739	0,564	0,603	0,486
55	—	0,486	0,505	0,486	0,369	0,330

Zuckerlösungen erniedrigen also bei steigender Concentration und Temperatur die Löslichkeit des Gypses; bei tiefer Temperatur lösen sie weniger Gyps, als ihrem Wassergehalte entspricht, bei höherer mehr, wenn sie verdünnt, weniger, wenn sie concentrirt sind.

6. Für Schwefelcalcium fand STOLLE (a. a. O.) unter den nämlichen Umständen folgende Löslichkeiten:

Zucker Proc.	30°	40°	50°	60°	70°	80°
0	1,9816	2,1230	1,2352	1,3895	1,6960	2,0320
10	1,8660	1,3155	1,4412	1,6730	1,5600	1,6340
20	2,1875	1,6985	1,8015	1,9045	1,8785	1,8915
27	2,5221	2,0975	2,0590	2,2260	2,3420	2,3035
35	2,6893	2,2647	2,3035	2,4065	2,3420	2,8565
42	2,3419	2,1360	2,2261	2,5221	2,5735	2,5092
49	2,4450	2,2900	2,4579	2,6375	2,7279	2,8180
55	2,5090	2,2260	2,3403	2,8824	2,7665	2,9724

Die Löslichkeit steigt also bedeutend, aber nicht in regelmässiger Weise, mit der Temperatur und der Concentration; stets erfolgt theilweise Zersetzung in Aetzkalk und Calciumsulfhydrat.

7. Von gefälltem lufttrockenem Calciumsilicate lösen 100 ccm Zuckerlösung von $c = 10$ und 30 bei $t = 17^{0}$ 0,0135 und 0,1570, bei $t = 100^{0}$ 0,0195 und 0,0249 g. Leitet man in die heisse zehnprocentige Lösung Kohlensäure ein, so werden 0,0365 und 0,0385 g Silicat aufgenommen, die sich aber zum Theil als $CaCO_3$ und SiO_2 in Lösung befinden; gefällte oder calcinirte Kieselsäure selbst geht nämlich auch in Lösung, und zwar nehmen 100 ccm zehnprocentiger Zuckerlösung bei 100° 0,0268 bezw. 0,0188 g auf (WEISBERG, Bl. Ass. 14, 178). Zu ähnlichen Ergebnissen bei Silicaten und Aluminaten gelangten ANDRLIK (B. Z. 23, 551), PELLET (Bl. Ass. 18, 113), und LEDUC (Z. ang. 1903, 594); bei deren längerer Berührung mit Zuckerlösung wird auch ihr gebundener Kalk allmählich gelöst, und zwar in wechselndem Maasse je nach Concentration, Mengenverhältnissen, Temperatur, Zeitdauer, und Gegenwart von mehr oder weniger Eisenoxyden und Thonerde.

8. Die Löslichkeit des Calciumoxalates in reiner Zuckerlösung ist gering, wird aber, wie schon DEHN wahrnahm (a. a. O.), durch Gegenwart von Alkalien (Kalk, Kali, Natron) erheblich beeinflusst (HERZFELD, Z. 47, 755; RÜMPLER, D. Z. 22, 679; BRESLER D. Z. 24, 439). Je 100 ccm Lösung nehmen auf:

Bei 18 bis 20° C.			Bei 75° C.		
Gehalt an		Gelöstes Oxalat	Gehalt an		Gelöstes Oxalat
Zucker +	Kalk		Zucker +	Kalk	
g	g	g	g	g	g
25,95	0,773	0,0004	25,85	0,773	0,0013
25,85	1,156	0,0042	25,85	1,156	0,0171
25,80	1,790	0,0225	25,85	1,790	0,0270
25,80	2,312	0,0349	25,85	2,312	0,0448
25,80	2,993	0,0520	25,85	2,993	0,0537
7,10	1,960	0,0392	14,20	2,0	0,0284
20,10	2,058	0,0462	21,30	2,0	0,0620
32,20	2,170	0,0262	28,40	2,0	0,0512
43,20	2,054	0,0059	35,40	2,0	0,0346
			42,60	2,0	0,0254
			49,70	2,0	0,0166

Bei constantem Zuckergehalte steigt also die Löslichkeit mit der Alkalität, bei constanter Alkalität wächst sie aber nur anfänglich

mit dem Zuckergehalte, um weiterhin wieder abzunehmen. Durch Steigerung der Temperatur wird sie nicht unwesentlich erhöht.

9. Für die wichtigsten der sonstigen, in Rübensäften nachgewiesenen **organischen Calciumsalze** bestimmte BRESLER (C. Z. 9, 132) „Löslichkeitszahlen“, unter denen er jene Mengen der Salze (bezw. wasserfreien Salze) versteht, die mit 100 ccm der benutzten Zuckerlösung eine gesättigte Lösung bilden:

Calciumsalz der	Zucker d. Lösung Proc.	° C.	Löslichkeitszahl	° C.	Löslichkeitszahl
Glykonsäure, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 4H_2O$	10	25,2	1,1639	82,3	3,5080
Malonsäure, $C_3H_2CaO_4 + H_2O$ . .	10	27,1	0,4057	77,2	1,5548
	25	20,8	0,3934	95,1	1,8606
	50	28,3	0,3986	91,0	1,9319
Bernsteinsäure, $C_4H_4CaO_4 + H_2O$	10	27,3	0,4490	81	0,7276
	25	27,1	0,3355	81	0,5315
	50	27,0	0,3045	82	0,4327
Glutarsäure, $C_5H_6CaO_4 + 4H_2O$.	10	—	—	81	3,2010
	50	—	—	81	2,8640
Adipinsäure, $C_6H_8CaO_4 + H_2O$ . .	10	—	—	89,2	1,4214
	25	—	—	87,5	1,1307
	50	—	—	91,4	0,8731
Weinsäure, $C_4H_4CaO_6 + 4H_2O$ . .	10	19,7	0,0626	81	0,2620
	25	20,1	0,0390	80	0,1701
	50	24,0	0,0325	81	0,1193
Tricarballylsäure, $(C_6H_5O_6)_2 . Ca_3 + 3H_2O$	10	26	0,2909	71	0,8370
	25	26	0,2816	72	0,4433
	50	24	0,2352	65	0,3590
Aconitsäure, $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$	10	29,2	0,7817	81	1,6771
	25	25	0,4557	76	1,4765
	50	27	0,2138	79	1,1538
Citronensäure, $(C_6H_5O_7)_2 . Ca_3 + 4H_2O$	10	17	0,1632	90	0,1297
	25	17	0,1748	90	0,1422
	50	17	0,1685	90	0,1354

Abgesehen von der Weinsäure, die sich ähnlich wie die Oxalsäure verhält, liefern also diese Säuren Calciumsalze mit relativ hohen Löslichkeitszahlen, was auch durch ihr Verhalten im Zuckerfabriksbetriebe bestätigt wird.

10. **Fettsaure Calciumsalze** sind nach BRESLER (C. Z. 9, 90) in kalter zehnprocentiger Zuckerlösung kaum, in heisser viel leichter löslich, und zwar in 100 ccm

	Bei 20° g	Bei 78,3° g
Stearinsaures Calcium	0,0005	0,2935
Oleïnsaures Calcium	0,0259	1,3595
Palmitinsaures Calcium	0,0291	0,1387

Nach HERZOG (C. Z. 9, 1036) steigt die Löslichkeit nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Concentration, und beträgt für oleïnsaures Calcium:

t	Bei $c = 10$ g	Bei $c = 30$ g
19,5	0,0331	0,0349
35	0,0883	0,1640
50	0,2250	0,3510
65	0,3630	0,4588

Wie schon PELLET angegeben hatte (C. 89, 509), werden die Fette und fettsauren Salze hauptsächlich von concentrirten Zuckerlösungen aufgenommen und emulgirt, ganz besonders in Gegenwart von etwas freier Fettsäure; beim Verdünnen oder Neutralisiren der Lösung scheiden sie sich leicht wieder ab.

11. Baryumsulfit ist nach BEAUDET (S. ind. 45, 119) und GEESE (Z. 48, 103) etwas löslich in Zuckerlösung, doch nehmen nach Letzterem 100 ccm bei $c = 10$ nicht mehr wie 0,8 mg auf; WEISBERG (Bl. Ass. 14, 560) und PULVERMACHER (D. Z. 21, 2088) bezeichnen Baryumsulfit und auch Baryumsulfat als ganz unlöslich in Zuckerlösungen aller Art.

12. Eisen-Hydroxyd, -Oxyd, -Oxydoxydul sowie Schwefeleisen sind in Zuckerlösung wenig löslich, Schwefelkupfer dagegen löst sich viel leichter; nach STOLLE (Z. 50, 321) nehmen 1000 ccm Zuckerlösung von $c = 10$, 30, und 50 in Milligrammen auf:

	$Fe_2(OH)_6$ bei			Fe_2O_3 bei			Fe_3O_4 bei		
	17°	45°	75°	17°	45°	75°	17°	45°	75°
$c = 10$ . . .	3,4	3,4	6,1	1,4	2,0	—	10,3	10,3	12,4
$c = 30$ . . .	2,3	2,7	3,8	1,4	—	—	12,4	10,3	14,5
$c = 50$ . . .	2,3	1,9	3,4	0,8	1,1	—	14,5	10,3	14,5

	FeS bei			CuS bei		
	17°	45°	75°	17°	45°	75°
c = 10	8,3	3,8	5,3	567,2	365,9	1134,5
c = 30	7,1	9,1	7,2	863,2	722,0	1203,3
c = 50	9,9	19,8	9,1	907,6	1058,9	1280,9

13. Von Bleioxyd lösen 100 Theile Zucker in concentrirter Lösung sechs Theile (WEISBERG, S. B. 16, 162), von Bleicarbonat 100 Theile 20procentiger Zuckerlösung 0,002 Theile, in Gegenwart von gelöstem Calciumcarbonat (oder Kalk und Kohlensäure) aber kaum Spuren (WOHL, N. Z. 36, 86); basisches Bleicarbonat ist in kalter Zuckerlösung kaum, in heisser ziemlich löslich. Schwefelblei scheint nur in colloidaler Form in Lösung zu gehen, und wird z. B. durch Zusatz von Eiweiss und Erhitzen der Lösung vollständig wieder abgeschieden (KOLLREPP, N. Z. 38, 126); für Schwefelkupfer und Schwefeleisen ist daher diese Möglichkeit ebenfalls in Betracht zu ziehen.

14. Die Löslichkeit des Acetons in Zuckerlösungen prüften KRUG und ELROY (C. 92b, 157 und 159); 100 g Zuckerlösung von 10, 20 und 30 Proc. lösen bei 15° C. 597,23, 272,53, und 172,40 g Aceton, bei 25° C. 581,84, 263,19, und 162,55 g, bei 35° C. 574,84 251,82, und 150,61 g; ferner lösten je 100 g Zuckerlösung von:

Proc.	Aceton bei		
	20° C. g	25° C. g	30° C. g
40	96,44	92,76	89,84
45	71,92	68,81	65,72
50	50,83	48,13	45,85
55	35,78	33,81	32,54
60	25,17	24,18	23,35
65	18,33	17,68	17,09
70	13,22	12,82	12,53

15. Traubenzucker ist in concentrirter Zuckerlösung wenig löslich, Fruktose aber ziemlich löslich; auf ersteren wirkt Saccharose merklich aussalzend (HERZFELD und MÖLLER, Z. 45, 693).

Besonders eingehende Untersuchungen sind noch betreffs der für die zuckerindustrielle Praxis sehr wichtigen Erdalkalien angestellt worden; dass solche von Zuckerlösungen in erheblicher Menge aufgenommen werden, war schon seit langer Zeit bekannt,

benutzten doch z. B. bereits arabische Gerber zuckerhaltige Flüssigkeiten zum völligen Entkalken der Häute.

Ueber die, zuerst von Lowitz (1786) näher erforschte Löslichkeit des Aetzkalkes in verdünnten und concentrirten Zuckerlösungen, rühren ältere Tabellen von Berthelot (A. ch. III, 46, 176) und Péligot (A. ch. III, 54, 377) her:

Tabelle a)

Theile Zucker in 100 ccm	Dichte	Theile Aetzkalk gelöst
0,096	1,0003	0,154
0,192	1,0007	0,172
0,400	1,0015	0,194
0,960	1,0036	0,264
1,058	1,0039	0,281
1,200	1,0045	0,316
1,386	1,0052	0,326
1,660	1,0062	0,364
2,000	1,0075	0,433
2,401	1,0089	0,484
4,850	1,0181	1,031

Tabelle b)

Zucker in 100 Thln. Wasser	Dichte der Lösung	Dichte der mit Kalk gesättigten Lösung	100 Thle. gelöster Substanz enthalten	
			Kalk	Zucker
40,0	1,122	1,179	21,0	79,0
37,5	1,116	1,175	20,8	79,2
35,0	1,110	1,166	20,5	79,5
32,5	1,103	1,159	20,3	79,7
30,0	1,096	1,148	20,1	79,9
27,5	1,089	1,139	19,9	80,1
25,0	1,082	1,128	19,8	80,2
22,5	1,075	1,116	19,3	80,7
20,0	1,068	1,104	18,8	81,2
17,5	1,060	1,092	18,7	81,3
15,0	1,052	1,080	18,5	81,5
12,5	1,044	1,067	18,3	81,7
10,0	1,036	1,053	18,1	81,9
7,5	1,027	1,040	16,9	83,1
5,0	1,018	1,026	15,3	84,7
2,5	1,009	1,014	13,8	86,2

Schatten fand (Z. 6, 7), dass 10 g Zuckerlösung von 1 bis 10 Proc. Zuckergehalt an Aetzkalk (in Grammen) aufnehmen:

Zucker Proc.	CaO g	Zucker Proc.	CaO g
1	0,029	9	0,188
2	0,045	10	0,219
3	0,062	11	0,244
4	0,080	12	0,271
5	0,098	13	0,299
6	0,115	14	0,330
7	0,136	15	0,361
8	0,160	16	0,394

Die Zahlen Bodenbender's (Z. 14, 851) weichen von den obigen theilweise merklich ab. Nach Petit (C. r. 116, 823) bringt 1 Mol. Zucker in 20 bis 1,5 Liter Wasser gelöst, folgende Mengen Aetzkalk (in Grammen) in Lösung:

L:	20	10	8	6	5	4	3	2	1,5
g:	56,07	56,10	56,14	59,20	63,15	70,24	78,88	88,06	93,28

Wie weiter unten, bei Besprechung der Calcium-Saccharate noch näher erörtert werden soll, hängt die Löslichkeit des Kalkes in hohem Grade von der Art und mechanischen Beschaffenheit der angewandten Modification, sowie von der Temperatur ab.

In ersterer Beziehung erweist sich mehlförmiger Aetzkalk dem gepulverten Kalkhydrate, und dieses der Kalkmilch weit überlegen, doch ist auch die Reactionsfähigkeit des Hydrates noch sehr verschieden je nach dem Ueberschusse von Wasser, der beim Hydratisiren angewandt wurde, und jene des Aetzkalkes je nach der Feinheit des Mehles. Da nun die Löslichkeit bei gegebener Temperatur ausserdem noch beeinflusst wird: 1. von der Menge des auf je einen Theil Zucker vorhandenen Kalkes, 2. von der Concentration der Zuckerlösung, 3. von der Zeitdauer der Berührung und Mischung, 4. von der Schnelligkeit des Zusatzes (sie ist z. B. viel grösser bei allmählicher Zugabe des Kalkes als bei einmaliger der Gesammtmenge, auch grösser beim Erhitzen einer kaltgesättigten Lösung als beim unmittelbaren Auflösen des ganzen Quantums u. s. f.), — so kann offenbar von allgemein gültigen Angaben nicht wohl die Rede sein, sondern es sind stets die herrschenden Umstände genauestens zu berücksichtigen (Loiseau, Bl. Ass. 16, 209; Pellet, J. fabr. 40, 45 und Bl. Ass. 18, 778 und 885; Weisberg, Bl. Ass. 17, 80).

Für feinsten Aetzkalkstaub ist nach WEISBERG (a. a. O.) die Löslichkeit bei 15 bis 17° viel grösser, als frühere Autoren angaben, und sie wächst mit der Concentration der Zuckerlösung, während auf je 100 g Zucker berechnet allerdings in verdünnter Lösung mehr Kalk aufgenommen wird:

CaO im Ueberschusse angewandt		CaO in grossem Ueberschusse angewandt	
Zucker in 100 ccm g	CaO auf 100 Zucker g	Zucker in 100 ccm g	CaO auf 100 Zucker g
0,781	37,9	0,625	71,6
0,912	32,3	0,964	53,4
1,400	30,5	2,084	36,0
1,693	28,9	3,028	32,3
4,754	27,7	3,451	31,7
5,730	27,1	4,168	30,2
10,159	27,5	4,880	28,7
11,200	27,2	5,730	28,3
12,500	27,3	6,120	27,4
13,930	27,9	6,250	27,7
14,487	27,5	6,510	27,5
16,410	28,0	7,550	27,9
		8,200	27,3

Bei 15 bis 16° nehmen Zuckerlösungen mit 2,29 bis 13,0, 1,85 bis 13,0, und 2,91 bis 11,2 g Zucker in 100 ccm so viel Kalk auf, dass sie (ziemlich gleichmässig ansteigend) 1,54 bis 5,40, 0,88 bis 6,00, und 0,92 bis 6,37 g CaO enthalten, oder auf je 100 g Zucker 20,05 bis 22,40, 23,30 bis 25,40, und 27,75 bis 27,93 g CaO; für Lösungen mit 8 bis 17 g Zucker steigt die Löslichkeit bis zu 30,5 g CaO, aber schon bei geringer Temperaturveränderung (um wenige Grade) fallen Niederschläge aus, und es bleiben nicht mehr wie 28 g gelöst (WEISBERG, Bl. Ass. 18, 290; Z. 51, 17). — Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten auch GEESE (C. Z. 9, 418) und SCHNELL (C. Z. 9, 443).

Schon DUBRUNFAUT (C. r. 32, 498) nahm wahr, dass die Löslichkeit des Kalkes auch ausserordentlich von der Temperatur abhängt, und unter sonst gleichen Umständen bei 0° etwa achtmal grösser als bei 100° ist; ähnliche Beobachtungen machten BAUMANN (Z. 13, 51) und JELINEK (Z. 14, 114), und nach LAMY (S. ind. 11, 234) lösen sich in 1000 g zehnprocentiger Zuckerlösung:

bei °C.:	0	15	30	50	70	100
g CaO:	25,0	21,5	12,0	5,3	2,3	1,55,

während 1000 g Wasser bei den nämlichen Temperaturen nur 1,4, 1,3, 1,17, 0,96, 0,79, und 0,60 g Aetzkalk aufzunehmen vermögen. Nach HERZFELD (Z. 46, 6) sind diese Zahlen reichlich hoch und nur bei anhaltendem, wenigstens zweistündigem Rühren erreichbar, während anderenfalls, z. B. bei 20°, auf je 100 Theile Zucker in 10- bis 50procentiger Lösung kaum 16 Theile CaO aufgenommen, und nicht ganz an den Zucker gebunden werden (Z. 49, 701); nach WEISBERG sind aber, wenigstens wenn man Aetzkalkstaub benutzt, LAMY's Zahlen eher noch zu niedrig, und es wird namentlich auch noch bei 70 bis 90° mehr Kalk gelöst, als dieser Autor angab (Chz. 24, 700).

Aus überschüssiger Kalkmilch lösen nach PELLET (Bl. Ass. 13, 700) 100 ccm zehnprocentiger Zuckerlösung bei 10, 25, 40, 60 und 75° C. 22,0, 10,0, 5,9, 4,7 und 4,0 Proc. CaO, oder 2,2, 0,85, 0,50, 0,40 und 0,34 g CaO, und beim Erwärmen der kälteren Lösungen fällt nur Kalkhydrat aus, kein Calciumsaccharat (s. unten). JESSER liess 100 g Zucker nebst 30 g CaO und Wasser bis zu einem Liter vier Stunden in der Kälte stehen, wobei 1,624 g CaO in Lösung gingen; wurde die Flüssigkeit zehn Minuten auf 70, 78, 83, 87 und 100° erwärmt, so enthielt das Filtrat nur mehr 1,615, 1,610, 1,193 und 0,504 g CaO, die Löslichkeit geht also, besonders oberhalb 83°, stark zurück; fügt man auf 100 g Zucker nur 15 g CaO bei, so tritt diese Erscheinung weit weniger deutlich hervor (Ö. 24, 520). Aehnliche Versuche stellte auch WEISBERG an (Bl. Ass. 18, 290): bei 15 bis 18° mittelst Kalkmilch, Kalkhydrat, und Aetzkalkstaub bereitete Lösungen mit 5,67 bis 11,49, 8,68 bis 12,63, und 4,33 bis 13,68 g Zucker in 100 ccm hatten auf 100 Theile Zucker 23,0 bis 23,1, 25,5 bis 26,0, und 27,4 bis 27,8 g CaO aufgenommen; wurden sie auf 80 bis 90° erhitzt, so enthielten die Filtrate in 100 ccm noch 3,95 bis 8,79, 5,62 bis 8,16, und 2,78 bis 10,97 g Zucker, und auf 100 Theile Zucker nur mehr 7,65 bis 11,79, 6,36 bis 7,52, und 8,85 bis 21,18 g CaO.

Die Löslichkeit des Aetzstrontians, SrO, und des Strontianhydrates, $Sr(OH)_2 + 8H_2O$, in Zuckerlösungen verschiedener Concentration ist, nach SIDERSKY (Bl. Ass. 3, 239; Z. 36, 118), bei gleichbleibender Temperatur der Menge des vorhandenen Zuckers direct proportional, und nimmt mit steigender Temperatur bedeutend zu. Auf je 10 g Zucker lösen sich z. B.:

bei 3° C.: 1.21 g SrO oder 3,10 g $Sr.(OH)_2 + 8H_2O$
„ 15° „ 1,48 „ „ „ 3,79 „ „ „

bei 24° C.: 1,87 g SrO oder 4,79 g $Sr.(OH)_2 + 8 H_2O$
„ 40° „ 3,55 „ „ „ 9,10 „ „ „

Es lösen sich ferner in je 100 g verschieden concentrirter Zuckerlösungen (in Grammen):

Proc. Zucker	Bei 3° C.		Bei 15° C.		Bei 24° C.		Bei 40° C.	
	Oxyd	Hydrat	Oxyd	Hydrat	Oxyd	Hydrat	Oxyd	Hydrat
1	0,45	1,15	0,65	1,67	0,70	1,80	1,68	4,31
2	0,53	1,36	0,75	1,93	0,83	2,13	1,89	4,85
3	0,62	1,59	0,84	2,15	0,96	2,47	2,09	5,36
4	0,70	1,80	0,93	2,38	1,09	2,81	2,30	5,90
5	0,79	2,03	1,03	2,64	1,22	3,14	2,51	6,39
6	0,87	2,24	1,12	2,87	1,35	3,48	2,72	6,97
7	0,96	2,46	1,21	3,10	1,48	3,81	2,92	7,39
8	1,04	2,67	1,30	3,33	1,61	4,14	3,13	8,02
9	1,13	2,89	1,39	3,56	1,74	4,46	3,33	8,54
10	1,21	3,10	1,48	3,79	1,87	4,79	3,55	9,10
11	1,30	3,33	1,57	4,03	2,01	5,15	3,75	9,62
12	1,38	3,55	1,66	4,26	2,14	5,51	3,92	10,15
13	1,47	3,77	1,75	4,49	2,28	5,87	4,16	10,69
14	1,55	3,97	1,84	4,72	2,41	6,21	4,37	11,21
15	1,64	4,21	1,94	4,97	2,55	6,54	4,58	11,75
16	1,72	4,43	2,03	5,21	2,69	6,89	4,79	12,28
17	1,82	4,67	2,12	5,44	2,83	7,24	4,99	12,75
18	1,90	4,89	2,21	5,67	2,97	7,61	5,20	13,33
19	1,99	5,10	2,30	5,90	3,11	7,97	5,41	13,87
20	2,08	5,33	2,39	6,13	3,25	8,33	5,62	14,41
21	2,16	5,54	2,48	6,36	3,38	8,67	—	—
22	2,25	5,77	2,57	6,59	3,51	9,00	—	—
23	2,33	5,99	2,66	6,82	3,64	9,34	—	—
24	2,42	6,21	2,75	7,05	3,77	9,67	—	—
25	2,51	6,44	2,85	7,31	3,90	10,00	—	—

Für die Oxyde des Baryums und Magnesiums geben PELLET und ISMALUN (J. fabr. 18, 2) folgende Löslichkeitszahlen, für $t = 24^{\circ}$, an:

Procente Zucker der Lösung:	5	10	15	20	30
Gelöste Procente Baryumoxyd:	5,46	7,76	10,00	10,90	14,68
„ „ Magnesiumoxyd:	0,005	0,007	0,013	0,015	0,023

Regelmässigkeiten wie beim Strontian sind hier nicht vorhanden (SIDERSKY, a. a. O.). Die Löslichkeit des Magnesiumoxydes in zehnprocentiger Zuckerlösung, deren Grenze übrigens erst nach längerer Berührungszeit erreicht wird, ist nach PELLET (S. ind. 34, 556) und WEISBERG (Bl. Ass. 10, 231) bei gewöhnlicher

Temperatur etwa 300 mal geringer als die des Aetzkalkes; bei Anwesenheit von Kalk, sowie bei steigender Temperatur erhöht sie sich, und beträgt z. B. bei 100° etwa $^1/_{74}$ von jener des Aetzkalkes. Magnesiumhydrat löst sich am leichtesten wenn es durch Fällung innerhalb der Zuckerlösung erzeugt wird, und zwar nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 1000 ccm zehnprocentiger Zuckerlösung 0,785 g auf.

Ueber den Einfluss der in Zuckerlösungen gelösten organischen und anorganischen Verbindungen auf die Bildung der Melasse, und über die sog. „melassenbildende Kraft" einzelner Substanzen, — die sich in der Fähigkeit äussern sollte, bestimmte Mengen Rohrzucker am Krystallisiren zu verhindern —, sind, in Folge der Wichtigkeit dieser Frage für die zuckertechnische Praxis, seit langem Versuche angestellt und Theorieen ausgedacht worden. In älterer Zeit betrachtete man als Hauptbildner der Melasse den „Schleimzucker", d. i. Invertzucker, und diese Ansicht wurde erst erschüttert, als DUBRUNFAUT und PELOUZE (A. ch. II, 47, 411) nachwiesen, dass alkalische Rübenzuckermelassen ausschliesslich Rohrzucker enthalten. Seither liess man den Invertzucker nur mehr bei der Entstehung der Colonialzucker-Melassen eine wesentliche Rolle spielen; man schrieb ihm namentlich die Eigenschaft zu, in fermentartiger Weise stets neuen Rohrzucker zu invertiren und unkrystallisirbar zu machen, und suchte diese durch Aufstellung eines sog. „Glykose-Coëfficienten" auch ziffernmässig auszudrücken. Solche Coëfficienten, für die auf Grund einzelner Versuche, und ohne genügende Berücksichtigung wichtiger Nebenumstände (Alkalität, Temperatur, Concentration) Werthe von 0,28 bis 3,50 angegeben wurden, können selbstverständlich, wie das schon aus der Verschiedenheit dieser Zahlen hervorgeht, keinerlei allgemeine Bedeutung beanspruchen, um so mehr, als aus Arbeiten von GUNNING (J. fabr. 18, 33), GROBERT (J. fabr. 20, 18; Z. 29, 806), DURIN (J. fabr. 19, 47 und 20, 43; Z. 29, 39), und FLOURENS (J. fabr. 20, 40 und S. ind. 35, 215; Z. 30, 1121 und 40, 488) hervorgeht, dass der Invertzucker jene fermentartige Wirkung gar nicht besitzt. Aus den synthetischen Versuchen PRINSEN-GEERLIGS' (Chz. 16, R. 280) mit Gemengen von Rohrzucker, Wasser, und reducirendem Zucker, wobei auf 100 Theile Rohrzucker 0 bis 100 Theile Invertzucker kamen, ergiebt sich ferner, dass der letztere an sich gar nicht melassenbildend ist, und auch in Verbindung mit Salzen keineswegs einen Ueberschuss von Rohrzucker in der Lösung zurückhält und am Kry-

stallisiren hindert (s. hierüber weiter unten); dies bestätigte an der Hand praktischer Erfahrungen auch MAXWELL (D. Z. 22, 59). Nur insofern begünstigt daher der Invertzucker die Melassenbildung, als auch kleine, einmal vorhandene Mengen, bei zu geringer Alkalität der Lösungen, allmähliche Oxydation zu Säuren erleiden, die dann unter Umständen neuen Invertzucker bilden, der der nämlichen Oxydation unterliegt u. s. f.; ferner sind, wie LADUREAU (Z. 36, 126) und HERZFELD (Z. 35, 967) beobachteten, invertzuckerhaltige Lösungen, besonders verdünnte, beim Stehen an der Luft in hohem Grade der Infection durch die Sporen von Mikroorganismen ausgesetzt, und die Entwickelung der letzteren kann von starker Inversion begleitet sein.

Unter den lange Zeit hindurch als ausschliesslich oder doch vornehmlich wirksam angesehenen physikalischen Ursachen der Melassenbildung war nach SCHEIBLER (s. unten), nach FELTZ (J. fabr. 19, 13; Z. 21, 167), nach CHAMPION und PELLET (J. fabr. 19, 13), nach DURIN (Z. 42, 187), DEGENER (Z. 46, 533), u. A. hauptsächlich die Steigerung der Viscosität oder Zähflüssigkeit der Zuckerlösungen durch zahlreiche Stoffe, namentlich durch die schwierig oder gar nicht krystallisirenden, in Betracht zu ziehen, die das Zusammentreten der Zuckermolecüle zu Krystallen auf mechanischem Wege erschweren oder vollständig verhindern sollte. Derartige Einflüsse üben z. B., und zwar schon in kleinen Mengen, nach GROBERT und DÉMICHEL (Bl. Ass. 16, 454) der arabische Gummi, nach DURIN (Bl. Ass. 13, 131) die Gelose oder Fucusgallerte, und nach ANDRLIK (Z. B. 23, 25) die von ihm entdeckte Rübenharzsäure, deren Alkalisalze schon bei $c = 0{,}1$ Proc. die Lösungen so dick und zähfliessend wie Syrup machen; umgekehrt befördert wieder nach DURIN Zusatz von Zucker das Gelatiniren solcher Colloide, was in neuerer Zeit LEVITES bestätigt fand (Z. ang. 1902, 547). Nun mögen zwar nach LIPPMANN (D. Z. 23, 1288) Substanzen obengenannter Art die Krystallisations-Vorgänge verzögern, und eine gewisse, quantitativ übrigens vorerst noch unerforschte Rolle spielen, maassgebend aber kann diese nicht sein, wie schon die Praxis des DUBRUNFAUT'schen Osmose-Verfahrens lehrt: fast sämmtliche Colloide der verarbeiteten Melassen bleiben in der osmosirten Masse angehäuft zurück, und trotzdem zeigt diese kräftige und rasche Krystallisation. Nach CLAASSEN, dessen einschlägige Versuche schon weiter oben erörtert wurden, ändert sich zudem die Viscosität mit der Concentration und Temperatur, so dass Syrupe, die unter bestimmten

Umständen in Folge hoher Viscosität als krystallisationsunfähig erscheinen, unter anderen geeigneteren Bedingungen dennoch krystallisiren, während wahre Melassen unter allen Umständen unkrystallisirbar bleiben; als eine eigentliche Ursache der Melassenbildung darf daher die Viscosität nicht angesehen werden (Z. 48, 755), und von einer Verminderung der Melassenbildung durch Herabsetzung der Viscosität etwa vermittelst Chemikalien, z. B. schwefliger Säure nach KÖHLER (D. Z. 22, 1330), kann also nach CLAASSEN keinesfalls die Rede sein (Z. 48, 453).

Eine der Viscosität analoge, oder ihr an Wichtigkeit sogar noch überlegene Rolle liessen andere Forscher die physikalische Erscheinung der Uebersättigung spielen, unter ihnen namentlich ANTHON (Ö. 3, 414). Dass die Melasse eine übersättigte Zuckerlösung sei, hielt ANTHON durch einen Versuch für bewiesen, bei dem er in einem Cylinder eine gewisse Menge Melasse, unter Vermeidung jeder Vermischung, mit reiner gesättigter Zuckerlösung überschichtete, und die Massen hierauf längere Zeit ruhig stehen liess; die Nichtzuckerstoffe der Melasse stiegen langsam in die obere Schicht empor, und färbten sie dunkel, während sich zugleich, so weit die untere Schicht reichte, ein Theil des vorher gelöst gehaltenen Zuckers krystallinisch abschied. Auf die richtige Deutung dieses Vorganges wird weiter unten noch zurückzukommen sein; die ihm von ANTHON zunächst gegebene schien aber ebenso natürlich wie bestechend, und hatte zur Folge, dass nicht nur STAMMER (Z. 17, 571) und FELTZ (Z. 20, 357 und 368; 21, 167) die Uebersättigungstheorie festhielten, sondern dass auch SCHEIBLER, der sich schon zu richtigeren Anschauungen durchgekämpft hatte (s. unten), wieder zu ihr zurückkehrte (Z. 17, 449; 18, 399; 19, 343).

Im Gegensatze zu diesen physikalische Verhältnisse in den Vordergrund stellenden Lehren, und in weiterer Ausführung unklarer und einseitiger Anschauungen, die MICHAELIS (Z. 5, 221), WEILER (Z. 9, 226 und 324), JELINEK (Z. 14, 507), SCHWARZ (Z. 14, 509), MARGUERITTE (Z. 24, 170), u. A. über den Einfluss von Salzen, namentlich organischen Alkalisalzen, auf die Bildung der Melasse geäussert hatten, erklärte GUNNING (Ö. 7, 356; N. Z. 21, 338) diese für eine wesentlich chemische Erscheinung. Während nämlich z. B. starker Alkohol in Berührung mit Zuckerkrystallen diese nicht zu lösen vermag, geht der Zucker in Lösung, sobald der Alkohol gewisse organische Substanzen, namentlich organische Kaliumsalze, enthält, und es entstehen zähflüssige, nicht krystalli-

sationsfähige, in Alkohol, Methylalkohol und Wasser sehr lösliche Syrupe, die sich vom Lösungsmittel nicht wieder vollständig trennen lassen, und aus denen der Zucker nicht mehr direct wiedergewinnbar ist. Sie bestehen, wie es scheint, aus Doppelverbindungen des Zuckerkaliums (s. dieses) mit den Alkalisalzen einer grossen Anzahl organischer Säuren, z. B. der Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Buttersäure u. s. f., welche Säuren sämmtlich in der Melasse nachgewiesen wurden, und zwar die niedrigeren Fettsäuren u. a. schon von MICHAELIS (Z. 1, 114), und später von WACHTEL (Ö. 8, 219), TEIXEIRA-MENDES (Z. 35, 250), HERZFELD (Z. 51, 721), und ANDRLIK (Z. B. 25, 247). Die in der Melasse vorhandenen Alkalien sind also theils an Zucker, theils an organische Säuren gebunden, und für die Art der Vertheilung dürften ähnliche Gesetze maassgebend sein, wie sie z. B. BERTHELOT für die Vertheilung einer Base in einem Gemenge mehrerer Säuren aufgefunden hat (DEGENER, Z. 31, 505). Da die Doppelverbindungen des Zuckerkaliums und der organischen Alkalisalze bei der Dialyse zu einem grossen Theile zerfallen, so ist auf Grund der GUNNING'schen Theorie auch eine chemische Erklärung der Melassenentzuckerung durch das DUBRUNFAUT'sche Osmoseverfahren möglich (LIPPMANN, Chz. 12, R. 121; WULFF, Z. 38, 226); über das Verhalten von Doppelsalzen, — die jedoch nicht mit complexen Salzen zu identificiren sind —, in Lösungen verschiedener Concentration und bei der Dialyse, sind übrigens die Ansichten der Forscher noch sehr getheilt (s. z. B. RÜDORFF, B. 18, 1159; 21, 4 und 1882; 23, 1846; KISTIAKOWSKY, Z. Ph. 6, 121; OSTWALD, Z. Ph. 3, 600; GERLACH, F. 28, 466). In verdünnter Lösung zerfallen bekanntlich die eigentlichen Doppelsalze, wie z. B. der Alaun, fast ganz in die Einzelsalze, und ihre Ionen sind die nämlichen, wie die der Componenten; complexe Salze jedoch verhalten sich als einheitliche Elektrolyte, und liefern charakteristische complexe Ionen, die meist nur sehr wenig weiter dissociirt sind.

Eine die chemischen und physikalischen Bedingungen in gleicher Weise berücksichtigende Deutung der bei der Melassenbildung wirksamen Ursachen gab zuerst DUBRUNFAUT, doch vermochte er seinen unbestreitbar richtigen Grundgedanken nicht in allseitig genügender Weise durchzuführen, indem er theils die quantitativen Verhältnisse vernachlässigte, theils den anorganischen Salzen, und unter diesen wieder gewissen gut krystalli-

sirten, eine Sonderstellung einzuräumen suchte; die hierdurch bedingten Widersprüche und Unklarheiten brachten seine Lehren in Verruf, und sie geriethen, auch soweit sie der Wahrheit entsprachen, in unverdiente Vergessenheit, der sie erst durch neuere Forschungen wieder entrissen wurden. DUBRUNFAUT bildete seine Theorie wesentlich an der Hand der Untersuchungen von Rübenzucker-Melassen aus, die, wie er zuerst feststellte, mehr Rohrzucker enthalten, als dem Lösungsvermögen des in ihnen vorhandenen Wassers entspricht. Die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung ist nach ihm darin zu suchen, dass der Zucker und Nichtzucker ihre Löslichkeit gegenseitig beeinflussen, derartig, dass diese im Wesentlichen bedeutend erhöht wird, und zwar theils aus rein physikalischen Gründen, theils indem Zucker und Nichtzucker zu leichter löslichen Doppelverbindungen zusammentreten. Dass dies in der That der Fall ist, haben neuere Forschungen erwiesen, und nach ROTHMUND und WILSMORE (Z. Ph. 40, 611) lässt sich die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen und Nichtelektrolyten sogar aus der Theorie voraussagen, und durch genügend zuverlässige Formeln darstellen. Aber auch DUBRUNFAUT selbst gelang es schon durch den Versuch zu zeigen, dass die Lösungen vieler Salze mehr Zucker aufzunehmen vermögen, als das in ihnen enthaltene reine Wasser allein, und dass umgekehrt gesättigte Zuckerlösungen von vielen Salzen eine weit grössere Menge auflösen, als die für ihren Wassergehalt berechnete, z. B. von Chlornatrium etwas mehr als das Doppelte.

Diese Beobachtungen trachtete nun DUBRUNFAUT zur Ermittelung der „melassenbildenden Kraft“ einzelner Nichtzuckerstoffe, namentlich der Salze, zu verwerthen, stiess aber hierbei, in Folge unzureichender Anstellung oder irriger Deutung der Versuche, auf mannigfaltige Widersprüche, die er auch mittelst verschiedener secundärer Hypothesen nicht zu beseitigen vermochte. Nicht besser erging es seinen Nachfolgern auf diesem Gebiete; während z. B. MICHAELIS (Z. 1, 114) und WEILER (Z. 9, 226) nur die organischen Alkalisalze als Melassenbildner betrachteten, den Chloriden und Nitraten aber jede derartige Wirkung absprachen, erklärte LAGRANGE (S. ind. 10, 11), den von ihm in grossem Maassstabe angestellten Versuchen gemäss, nachstehende Salze als schädlich für die Krystallisation des Zuckers, und behauptete, es mache unkrystallisirbar:

1 Theil Chlornatrium	0,0 Theile Zucker
„ „ Chlorcalcium	0,5 „ „
„ „ Natriumsulfat	2,0 „ „
„ „ Chlorkalium	3,0 „ „
„ „ Kaliumsulfat	3,5 „ „
„ „ Natriumcarbonat	3,5 „ „
„ „ Kaliumcarbonat	3,5 „ „
„ „ Natriumphosphat	5,0 „ „
„ „ Kaliumnitrat	5,5 „ „
„ „ Natriumnitrat	6,5 „ „

FELTZ hinwiederum fand (J. fabr. 10, 51; Z. 21, 167), dass Zusätze von 15 Proc. Chlornatrium, Kaliumnitrat, Chlorcalcium, und Ammoniumoxalat, weder einzeln noch zusammen, die Krystallisation irgendwie behindern. MARSCHALL endlich giebt als Resultat seiner sehr ausführlichen Versuche an (Z. 20, 328 und 619; 21, 57; 23, 218), dass man drei Classen der Nichtzuckerstoffe zu unterscheiden habe:

1. Indifferente Körper; solche sind z. B. Chlornatrium, Natriumcarbonat, Calciumhydroxyd, sowie oxalsaures, citronensaures, und asparaginsaures Natrium.

2. Positive Melassenbildner, bei denen sich übrigens ein constanter Wirkungswerth nicht feststellen lässt; zu diesen gehören z. B. Kalium- und Natriumhydroxyd, Chlorkalium, Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, und die organischen Kaliumsalze.

3. Negative Melassenbildner, d. h. Stoffe, die den Zucker aus seinen Lösungen verdrängen, z. B. Chlorcalcium, Chlormagnesium, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumnitrat, Magnesiumnitrat, die Natrium- und Magnesium-Salze der Essig-, Butter-, Valerian-, Citronen- und Weinsäure, und das Betaïn; so z. B. verdrängt ein Theil Calciumnitrat sein vierfaches, ein Theil Chlorcalcium sein 7,5faches, ein Theil Magnesiumsulfat sein zehnfaches, und ein Theil Chlormagnesium sein 17faches Zuckergewicht. — Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch WILLIAMSON (B. 2, 64), DURIN (C. r. 1875, 622), und NUGUES (S. ind. 39, 526; Z. 42, 448); Letzterer bezeichnet als positive Melassenbildner Kalium- und Natriumhydroxyd, Kalium- und Natriumcarbonat, und Salpeter, als negative Melassenbildner Chlorkalium und Chlornatrium, die Kalium- und Natriumsalze der Schwefelsäure, Essigsäure, Milchsäure und Glycinsäure, das Calciumnitrat, das Chlorcalcium, sowie die Calciumsalze der Essigsäure, Milchsäure, und Glycinsäure.

Weder FELTZ noch MARSCHALL oder NUGUES haben indessen grössere, die Löslichkeit des Zuckers wirklich merkbar verändernde Mengen Salze angewandt, auch trugen sie dem Einflusse der Concentration nicht genügend Rechnung, obwohl auf die wichtige Rolle der letzteren schon einzelne Versuche von DUBRUNFAUT, DURIN, und ANTHON deutlich hinwiesen; löst man z. B. nach ANTHON (a. a. O.) in einer kalten concentrirten Zuckerlösung wenig Chlorcalcium, so scheidet sich Zucker ab, löst man aber viel Chlorcalcium, selbst in einer siedenden Zuckerlösung, so krystallisirt es wieder aus, und kann nur durch Zusatz von mehr Zucker in Lösung gehalten werden.

Neue Versuchsreihen, unter besonderer Berücksichtigung dieser quantitativen Verhältnisse, stellte HERZFELD an (Z. 42, 182 und 240), und zwar gelangten zur Prüfung: die Chloride des Kaliums, Natriums, Magnesiums und Calciums, die Nitrate des Kaliums, Magnesiums und Calciums, die Sulfate des Kaliums, Magnesiums, und Eisenoxyduls, die Carbonate des Kaliums und Natriums, die Acetate des Kaliums, Magnesiums und Calciums, das asparaginsaure Kalium und Calcium, das milch-, butter- und äpfelsaure Kalium, das Trimethylamin-Chlorhydrat, ferner Raffinose, Dextran, Eiweiss, arabischer Gummi, Dextrin, und Pektin, sodann die Nichtzuckerstoffe vergohrener und unvergohrener Melassen, und endlich Gemische aus je 20 g salpeter-, citronen-, äpfel-, und asparaginsaurem Kalium, 10 g Chlornatrium, wein- und glykonsaurem Kalium, und 40 g milch- und essigsaurem Kalium. Diese sämmtlichen Stoffe wurden bei 30° C., in besonders construirten Apparaten, und unter Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln, mit unter- und übersättigten Zuckerlösungen in Berührung gebracht, und es ergab sich hierbei zunächst, dass die melassenbildenden Eigenschaften auch der nämlichen Substanz wechseln, je nach der Menge, in der sie vorhanden ist, und dass sie daher durch einen einheitlichen Coëfficienten überhaupt nicht dargestellt werden können. Den Beobachtungen von DUBRUNFAUT, und den Theorien von NERNST (Z. Ph. 4, 372) und BODLÄNDER (Z. Ph. 7, 308) entsprechend, wird die Löslichkeit des Zuckers durch Zusatz kleiner Mengen einzelner Salze und Nichtzucker vermindert, — nach ROTHMUND (Z. Ph. 33, 401 und 412) in Folge einer Veränderung des Lösungsmittels, z. B. Bindung von Wasser an die Salz-Ionen —, durch Zusatz grosser Mengen aber erhöht, und zwar verhalten sich am stärksten „aussalzend" jene Körper, die viel Krystallwasser binden (und

diesem gleichsam seine Freibeweglichkeit und sein Lösungsvermögen rauben), und am stärksten lösend die leicht löslichen organischen Salze, z. B. Kaliumacetat. Salzgemische ergeben ganz analoge Resultate, doch wirkt dabei jeder Bestandtheil annähernd so, als wäre er in einer dem Gesammtgewichte äquivalenten Menge allein vorhanden, und es genügt daher schon ein geringer Procentsatz an leicht löslichen Salzen, um die Löslichkeit des Zuckers bedeutend zu erhöhen, besonders in concentrirter Lösung. In solcher lösen auch rein anorganische Salze Zucker auf, und der von MARSCHALL aufgestellte Begriff des „negativen Melassenbildners" lässt sich daher in seiner Allgemeinheit nicht aufrecht erhalten, vielmehr nehmen, wie, im Gegensatze zu DUBRUNFAUT und FELTZ (Z. 21, 167), schon ANTHON allmählich mit steigender Klarheit erkannte (Z. 18, 610; 24, 801), und wie 1882 auch LIPPMANN wieder betonte, an der Melassenbildung alle vorhandenen Nichtzuckerstoffe in wechselndem Maasse theil. Da nun der Zucker in der Nichtzuckerlösung der Melasse löslicher ist, als in der entsprechenden Menge reinen Wassers allein, so ist das Vorhandensein einer, das Lösungsvermögen ihres Wassergehaltes übersteigenden Zuckermenge in der normalen Melasse vollkommen erklärlich, und man hat diese nicht als eine übersättigte Lösung von Zucker in Wasser anzusehen, sondern als eine gesättigte Lösung von Zucker in Nichtzuckerlösung; verändert man ihre Zusammensetzung durch Hinwegschaffung eines Theiles des Nichtzuckers, so wird die Löslichkeit des Zuckers sofort vermindert, und er kann sich zu einem gewissen Betrage krystallinisch ausscheiden; auf diese Weise erklärt sich auch auf das Einfachste der oben angeführte Versuch ANTHON's, durch dessen scheinbar so einleuchtende Deutung u. a. SCHEIBLER sich verführen liess, von der bereits ganz richtig ausgesprochenen Definition „Melasse ist die mit Zucker gesättigte Lauge der verschiedenen Nichtzuckerstoffe" (Z. 16, 763) nachträglich wieder zu Gunsten der Uebersättigungs-Theorie abzugehen. Wäre aber der Zucker in der Melasse durch Uebersättigung festgehalten, so müsste man nach HERZFELD (a. a. O.) seine Abscheidung durch Aufhebung dieses Zustandes herbeiführen können, also z. B. durch Zusatz von Wasser; fügt man aber einer Melasse Wasser bei, und zwar zunächst so viel, dass das Verhältniss zwischen Wasser und Zucker das nämliche wird, wie in einer, bei gleicher Temperatur gesättigten reinen Zuckerlösung, so vermag sie bereits viel neuen Zucker aufzulösen, und bei

stärkerem Wasserzusatze nähert sich ihr Lösungsvermögen dem des reinen Wassers, bleibt aber bei weiterer wachsender Verdünnung schliesslich hinter diesem zurück, indem dann die aussalzende Wirkung kleiner Nichtzuckermengen zur Geltung gelangt. Es ist also weder durch einen Uebersättigungszustand, noch durch die Zähflüssigkeit der Melasse bedingt, dass der Zucker nicht aus ihr krystallisirt, sondern in erster Linie durch das mit der Concentration wachsende Lösungsvermögen der Nichtzuckerstoffe für Zucker. Umgekehrt aber erhöht auch, wie schon Dubrunfaut und Durin angaben, die Gegenwart des Zuckers die Löslichkeit des Nichtzuckers, und daher scheiden sich auch gut krystallisirende Salze, wie z. B. Chlorkalium oder Salpeter, niemals spontan aus der Melasse ab, während sie dies sogleich thun, wenn zunächst ein Theil des Zuckers entfernt wird, — etwa mittelst Dubrunfaut's Osmoseverfahren, —, und man dann wieder zur vorherigen Concentration eindampft. Ausser dem Zucker wirken aber andere Bestandtheile der Melasse ebenfalls lösend auf den Nichtzucker, z. B. die Kaliumsalze der Weinsäure, Citronensäure, und anderer organischer Säuren; bei allen diesen Vorgängen spielt jedoch auch die Temperatur eine wichtige Rolle, wie dies schon Scheibler (Z. 21, 436) mit völliger Klarheit erkannte.

Genau nach Herzfeld's Methode stellte auch Köhler eine Anzahl von Versuchen an (D. Z. 22, 148 und 1320; Z. 47, 441), die gleichfalls ergaben, dass sich die Löslichkeiten von Zucker in Nichtzucker-, und von Nichtzucker in Zucker-Lösungen etwa in dem Sinne beeinflussen, dass von jeder Substanz desto mehr in Lösung bleibt, je mehr der anderen sie selbst gelöst zu erhalten vermag, und dass Lösungen von Zucker und von grösseren Mengen Nichtzucker bald mehr bald weniger Nichtzucker bezw. Zucker aufzunehmen vermögen als reines Wasser für sich. So z. B. sind bei 31,25° folgende Anzahl Gramme Salze enthalten, a) in 100 ccm einer mit dem betreffenden Salze allein gesättigten wässerigen Lösung, b) in 100 ccm einer vorher schon mit Zucker gesättigten wässerigen Lösung:

	a	b
Kaliumchlorid	38,2	44,8
Kaliumcarbonat	95,9	105,4
Kaliumacetat	286,3	293,5
Kaliumcitrat	159,7	219,0

	a	b
Natriumchlorid	35,9	42,3
Natriumcarbonat	22,0	24,4
Natriumacetat	46,9	57,3
Kaliumsulfat	12,4	10,4
Kaliumnitrat	47,7	41,9
Natriumsulfat	45,4	30,5
Calciumacetat	35,4	26,3
Calciumchlorid	88,5	79,9
Magnesiumsulfat	47,5	36,0

Ebenfalls bei 31,25° sind in 100 ccm einer Lösung, die neben dem Zucker noch 115 bis 180 Proc. dessen Gewichtes an verschiedenen Salzen enthält, nachstehende Mengen Zucker in Grammen gelöst:

In Gegenwart von:

Kaliumacetat	324,8	Natriumcarbonat	229,2
Kaliumbutyrat	306,1	Kaliumnitrat	224,7
Kaliumcitrat	303,9	Kaliumsulfat	219,0
Kaliumcarbonat	265,4	Calciumacetat	190,3
Kaliumchlorid	246,5	Natriumsulfat	183,7
Natriumacetat	237,6	Calciumchlorid	135,1
Natriumchlorid	236,3	Magnesiumsulfat	119,6

Auch hier wird also die Löslichkeit des Zuckers stark durch die organischen Kaliumsalze, schwächer durch die organischen Natriumsalze und die anorganischen Salze erhöht, während einige Stoffe sie vermindern, und zwar wesentlich solche, die viel Wasser in Gestalt von Krystallwasser binden. Aber auch Substanzen, die sich nach KÖHLER indifferent verhalten, wie die Phosphate, oder aussalzend, wie die Sulfite und Sulfate der Alkalien und Erdalkalien, können nach SIDERSKY (J. fabr. 40, 10) bei Zusatz entsprechend grosser Mengen als Melassenbildner wirken, wenngleich nur als schwache; ferner zeigen Mischungen einzelner Zusätze oft wesentlich andere Eigenschaften als die Componenten für sich, besonders bei höheren Temperaturen.

Die Arbeiten über die Löslichkeit des Zuckers in Nichtzuckerlösungen von CLAASSEN, ROPPE, FRADISS, GEESE, und SCHNELL, sind schon weiter oben besprochen worden, auch wurde erwähnt, dass sie den Gegenstand noch nicht nach allen Seiten hin genügend erschöpfen, z. B. nicht hinsichtlich der Wirkung verschiedener Wärmegrade.

Systematische Untersuchungen über diesen Einfluss der

Temperatur rühren von SCHUKOW her (Z. 50, 291). Bei 70° C. z. B. wurde gefunden:

Wasser in 100 g Lösung	Wasserfreies Salz in 100 g Lösung		Zucker in 100 g Lösung	g Zucker auf 100 g Wasser
23,77	—	—	76,23	320,5
21,20	Baryumchlorid	10,37	68,33	320
21,94	Natriumsulfat	6,93	71,13	323
20,88	Kaliumnitrat	10,19	68,93	330
20,46	Natriumnitrat	11,41	68,13	333
19,61	Kaliumchlorid	8,82	71,57	365
18,70	Natriumchlorid	9,44	71,86	384
23,21	Kaliumsulfat	3,14	73,65	318
23,40	Strontiumchlorid	6,90	69,70	298

Bei 70° wird also die Löslichkeit des Zuckers durch Chlorbaryum kaum, durch Natriumsulfat etwas, durch die Alkali-Chloride und -Nitrate stark erhöht, durch Strontiumchlorid und Kaliumsulfat aber vermindert, vermuthlich in Folge deren geringer Löslichkeit. Weitere Versuche mit Natriumchlorid, Kalium-Chlorid, -Bromid, und -Nitrat, Calciumchlorid, und Melassen-Nichtzucker (aus sog. Melassenschlempe) ergaben, dass zwischen 30 und 70° C. die melassenbildenden Eigenschaften im Ganzen proportional der Temperatur zunehmen. Bei 30° wirken kleine Mengen dieser Zusätze aussalzend, grössere lösend, ausser Kaliumnitrat, das auch in grösserer Menge noch aussalzt; bei 50° wirkt nur noch Calciumchlorid in kleiner Menge aussalzend und Chlornatrium erst in grösserer lösend, während alle übrigen die Löslichkeit schon in kleiner Menge merklich, und in grösserer stark und rasch ansteigend erhöhen; bei 70° wirkt Chlorcalcium in kleiner Menge noch etwas aussalzend, in grösserer schon stark lösend, während alle anderen Zusätze die Löslichkeit in jedem Procentsatze stark steigern. Im Ganzen sinkt, mit zunehmender Temperatur, für die einzelnen Salze die aussalzende Wirkung, während die lösende steigt; aber Grösse und Schnelligkeit der Zu- und Abnahme erweisen sich als individuell sehr wechselnd, und als von so vielen Umständen beeinflusst, dass das Problem, diese Abhängigkeiten genau darzustellen, als ein höchst verwickeltes und zur Zeit noch unlösbares zu bezeichnen ist; möglicher Weise spielt hierbei, wie auch DEGENER vermuthete (D. Z. 20, 2149), die Bildung chemischer Verbindungen eine gewisse Rolle, so z. B. liegt das Maximum

der aussalzenden Wirkung des Chlornatriums bei 30 und 50°, und des Chlorcalciums bei 30, 50, und 70° C., etwa den Mengenverhältnissen $NaCl + 4 C_{12}H_{22}O_{11}$ und $CaCl_2 + 3 C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprechend. Für Mischungen von Einzelsalzen gestalten sich die Verhältnisse noch undurchsichtiger, da die Wirkungen der Gemenge und auch des Melassen-Nichtzuckers zwar ähnliche sind wie die der Componenten, keineswegs aber in jedem Falle die Summe der Wirkungen der einzelnen Bestandtheile darstellen, besonders soweit organische Substanzen in Frage kommen.

Bei noch höheren als den von SCHUKOW angewandten Temperaturen, nämlich bei 95 bis 105°, treten die lösenden Eigenschaften der Salze nach DEGENER noch viel intensiver hervor, so dass man die sogen. melassenbildende Kraft bis sechsmal höher findet als bei 30°, und auch sämmtliche bei 30° noch aussalzende Nichtzuckerstoffe stark lösend wirken (Z. 46, 533; D. Z. 20, 2149); genaue quantitative Angaben liegen indessen hierüber nicht vor, und wären auch nach DEGENER nicht leicht zu machen, weil bei hoher Temperatur und Concentration alsbald neue Ueberhitzungs-, Zersetzungs-, und unter Umständen (z. B. bei Anwendung von Nitraten) auch Oxydations-Producte des Zuckers entstehen.

Aus der Reihe jener Bestandtheile der Rübenzuckermelasse, die durch Bindung von viel Wasser die Löslichkeit des Zuckers vermindern, sind die Raffinose, das Kaliumlaktat, und einige Calciumsalze näher untersucht worden. Die Raffinose (s. diese), die bekanntlich fünf Molecüle Krystallwasser bindet, folgt nach HERZFELD (a. a. O.) zwar den allgemeinen, von ihm aufgestellten Gesetzen, wirkt aber auch in höchster Concentration schwächer melassenbildend als alle anderen gleichzeitig geprüften (weiter oben angeführten) Substanzen; hiermit stimmen auch die praktischen Erfahrungen von LIPPMANN und REICHARDT überein (Z. 41, 523), und die ältere entgegengesetzte Ansicht von TOLLENS (Z. 35, 591) ist daher zu modificiren. AULARD (Bl. B. 6, 24; Z. 42, 752) ist sogar der Ansicht, dass die Raffinose die Krystallisation des Zuckers begünstige, da er, als Endproduct eines ununterbrochenen achtjährigen Melassen-Entzuckerungsbetriebes, neben gut krystallisirtem Zucker eine Melasse erhielt, in der, nebst viel Raffinose und Nichtzucker, nur etwas mehr als die Hälfte der zur Sättigung des Wassergehaltes erforderlichen Menge Rohrzucker vorhanden war; zur Erklärung könnte man ein ähnliches Zusammenwirken von Raffinose und Salzen annehmen, wie es PRINSEN-GEERLIGS für Invertzucker und Salze nachwies (s. unten). Analog wie

Raffinose verhalten sich in grösseren Mengen (10 bis 30 Proc.) nach AULARD auch Traubenzucker, Invertzucker, und Maltose (Ö. 28, 100), sowie das begierig Wasser anziehende Glycerin (HERZFELD, Z. 44, 501; STROHMER und STIFT, Ö. 24, 56), obwohl dessen syrupöse und zähflüssige Beschaffenheit eher „positiv-melassenbildende“ Eigenschaften erwarten liesse; in wieweit die Schwerlöslichkeit des Zuckers in reinem Glycerin hierbei mit in das Spiel kommt, ist jedoch bisher nicht untersucht.

Das milchsaure Kalium erweist sich bei 30 bis 50° C. nicht als melassenbildend, wenn die Zusätze 8 bis 14 Proc. nicht überschreiten, und erst oberhalb 15 Proc. macht sich ein geringes lösendes Vermögen bemerklich; seine Wirkung im Gemenge mit anderen Salzen ist noch nicht geprüft (ILMER, Z. 52, 720).

Von den Calciumsalzen, die gleichfalls viel Wasser binden, zeigten bereits PAULY (Z. 30, 768), AULARD (a. a. O.), und NUGUES (S. ind. 39, 526; Z. 42, 448), dass sie häufig bei weitem weniger melassenbildend und krystallisationshindernd seien, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt. HERZFELD (Z. 42, 768) untersuchte die als die gefährlichsten angesehenen, nämlich die beim Kochen von Invertzucker und Caramel mit Kalk entstehenden, indem er Gemische aus bekannten Mengen Zucker, Wasser, und kalkhaltigem Syrup bereitete. Während nun 20 Theile Wasser bei 25° C. 44 Theile Zucker aufnahmen, lösten sie bei 29,51, 31,14, und 51,93 Gesammtnichtzucker (aus Invertzucker) nur 29,13, 36,84, und 40,46 Zucker, und bei 37,1, 17,7, und 7,96 Gesammtnichtzucker (aus Caramel) nur 27,73, 36,48, und 40,18 Zucker, es wirkten also die Calciumverbindungen stark „aussalzend“. Da die Menge des von den Salzen gebundenen Wassers nicht bekannt ist (wie bei der Raffinose), so lässt sich auch nicht ersehen, ob bei höherer Concentration der Salzlösung melassenbildende Eigenschaften hervortreten; sicher sind diese aber so schwach, dass sie in fabrikatorischer Hinsicht so gut wie belanglos erscheinen, und die Gegenwart von Calciumsalzen des untersuchten Charakters unbedenklich wäre, gäben diese nicht im praktischen Betriebe zum Rückgange der Alkalität, zur Säuerung, zur Inversion, zur Häute- und Krusten-Bildung, und zu anderen unliebsamen Störungen Anlass. In ähnlicher Weise wie die Salze des Calciums scheinen sich nach SEIDNER (Ö. 29, 863) auch die der übrigen Erdalkalien zu verhalten, und jedenfalls stehen auch sie den entsprechenden Alkalisalzen weitaus an lösendem Vermögen nach.

Gleichzeitig mit HERZFELD, und ganz unabhängig von diesem, gelangte auch PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 16, R. 280; Z. 45, 320) zu genau den nämlichen Schlüssen über die Natur und Bildung der Melasse, und vermochte auf diese hin auch das, dem der Rübenzuckermelassen ganz entgegengesetzte Verhalten der Colonialzucker-Melassen aufzuklären. In diesen ist nämlich weniger Rohrzucker vorhanden, als dem Lösungsvermögen ihres Wassergehaltes entspricht, und dennoch vermögen sie keinen weiteren Zucker aufzunehmen, sondern geben, z. B. in Berührung mit Kandisgrus, eher noch etwas Zucker an diesen ab. Weder die alleinige Gegenwart des Invertzuckers, noch die der Salze kann diese Erscheinung verursachen; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Invertzucker und Salzen (namentlich von organischen Kaliumsalzen) entstehen aber leicht und sehr rasch eigenthümliche, zähflüssige, syrupöse Verbindungen, die jenen GUNNING's gleichen, und viel Wasser binden, das nun nicht mehr so viel Rohrzucker lösen kann, wie in freiem Zustande. Hierdurch wird die Löslichkeit des Zuckers vermindert, und es bleibt daher weniger Zucker in der Melasse gelöst, als nach ihrem Wassergehalte zu erwarten wäre. Damit dieser Erfolg eintrete, muss aber zugleich mit den Alkalisalzen, die an sich die Löslichkeit des Rohrzuckers erhöhen würden, eine entsprechend grosse, erhebliche Menge Invertzucker vorhanden sein; allgemein gültige Verhältnisszahlen lassen sich nicht angeben, trifft aber die bezeichnete Voraussetzung nicht zu, und ist nur wenig Invertzucker zugegen, so können Colonialmelassen ebenso wie Rübenmelassen mehr Zucker gelöst enthalten, als der Menge ihres Wassergehaltes entspricht, und solche Colonialmelassen kommen auch in der Praxis vor.

Fügt man zu reiner Rohrzuckerlösung Salze, so findet nach PRINSEN-GEERLIGS stets eine theilweise Umsetzung von Rohrzucker und Salz zu Saccharat und freier Säure statt; für die Salze starker Säuren, z. B. Kaliumsulfat, ist die Umsetzung allerdings fast unmerklich, für die Salze schwacher Säuren, z. B. Kaliumacetat, aber recht erheblich. Ist nur wenig Salz anwesend, so entsteht auch nur wenig des leicht löslichen, viel Hydratwasser bildenden Zuckerkaliums, und es ist daher auch nur eine schwach aussalzende Wirkung nachweisbar; bei grösserem Salzzusatze wächst letztere zwar, sie wird aber völlig aufgehoben und bei weitem überboten durch den Umstand, dass nun grössere Mengen des leicht löslichen Zuckerkaliums gebildet werden, so dass die Flüssigkeit im Ganzen mehr Zucker enthalten wird, bezw. lösen

kann. Invertzucker und dessen Zersetzungsproducte (sog. Caramel), verhalten sich gegen organische Salze ähnlich, aber weit energischer; sind daher Rohrzucker, Salze (besonders organische), und Invertzucker (oder Caramel) gleichzeitig anwesend, so verbinden sich fast nur die beiden letztgenannten Stoffe mit den Salzen, oder setzen sich mit ihnen um, es entstehen daher reichliche Mengen leicht löslicher, viel Hydratwasser enthaltender Verbindungen, und die Löslichkeit des Rohrzuckers wird bedeutend vermindert. Sind Salze relativ stärkerer Säuren vorhanden, oder Salze von Säuren mit schwachen Basen (z. B. Ammoniak), so erfolgen die Umsetzungen rascher und vollständiger, und die frei werdenden Säuren können auf den Rohrzucker invertirend wirken; hieraus erklärt es sich, dass beim Kochen von Zuckerlösungen auch mit neutralen anorganischen Salzen, sobald zugleich Invertzucker oder Caramel zugegen ist, Inversion erfolgt, und zwar (ceteris paribus) dem Gehalte an letzteren Stoffen proportional; der Zusatz organischer Salze schwächt oder hindert diese Reaction, jedenfalls weil die stärkeren Säuren zunächst diese Salze zerlegen, und aus ihnen schwächere organische Säuren frei machen. Alle diese Verhältnisse hängen aber von Concentration, Temperatur u. s. f. ab, und lassen sich nicht durch allgemein gültige Coëfficienten ausdrücken, da die Gleichgewichtszustände Schwankungen unterliegen. An Gemischen bekannter Zusammensetzung aus Rohrzucker, Invertzucker (Honig), Acetaten, Calciumsalzen (aus Invertzucker und Kalk erhalten), und Wasser vermochte jedoch PRINSEN-GEERLIGS die angeführten Beziehungen sämmtlich nachzuweisen und durch den Versuch zu bestätigen, wobei sich auch hier die Calciumsalze als besonders stark aussalzend erwiesen. Seine Theorie unterscheidet sich von jener GUNNING's, wie aus Vorstehendem ersichtlich, hauptsächlich dadurch, dass sie nicht alle Basen an Zucker oder Invertzucker gebunden annimmt, sondern nur einen Gleichgewichtszustand zwischen Zucker (oder Invertzucker) und Salzen voraussetzt, und diesen zur Erklärung der Melassenbildung für genügend hält.

Bedürfen nun auch manche die Melassenbildung betreffende Punkte noch gründlicher Untersuchung, so ist doch, allem Gesagten zufolge, das Wesen dieser Erscheinung hinreichend aufgeklärt. Als maassgebend kommen die Löslichkeitsverhältnisse in Betracht, die jedoch nicht ausschliesslich vom physikalischen Standpunkte aus angesehen werden sollten; denn es ist doch zweifellos die Existenz der von GUNNING, sowie von PRINSEN-

GEERLIGS entdeckten syrupösen Doppelverbindungen, die es ermöglicht, die naheliegende Frage nach dem Grunde der veränderten Löslichkeit des Zuckers und der Nichtzuckerstoffe zu einem guten Theile zu beantworten. Die Viscosität, die bei höherer Temperatur, sowie mit zunehmendem Gehalte an Nichtzucker und namentlich an Ueberhitzungsproducten immer deutlicher hervortritt (WACHTEL, Z. 33, 921; DEGENER, D. Z. 19, 1210 und 20, 1235), kann, wie hier nochmals hervorgehoben sei, als Ursache der Melassenbildung nicht angesehen werden; wenn sie in der Praxis der Zuckerfabrikation nicht selten als solche erscheint, so liegt das daran, dass sie die Krystallisation, falls es am Einhalten der für diese geeignetsten Bedingungen fehlt, stark zu verzögern vermag, also unter gegebenen räumlichen und zeitlichen Verhältnissen allerdings dazu zwingen kann, noch ungenügend entzuckerte Syrupe vorzeitig aus dem Betriebe auszuschalten.

Die Löslichkeit von Gasen in Zuckerlösungen ist nur wenig untersucht. Nach BERZELIUS fand SAUSSURE, dass unter gleichen Umständen 100 Theile Wasser 106 Theile, 100 Theile 25procentige Zuckerlösung aber nur 72 Theile Kohlensäure aufnehmen; taucht man einen mit Kohlensäure-gesättigtem Wasser gefüllten Pergamentcylinder in Zuckerlösung von 37 Proc., so scheidet sich daher die dialysirende Kohlensäure, weil in Zuckerwasser weniger löslich, aussen in feinen Blasen ab (BUCHNER und RAPP, B. 31, 213). Die Absorption des Wasserstoffes durch Wasser wird nach STEINER (P. II, 52, 275) durch Gegenwart von Zucker ebenfalls erheblich vermindert; ist v der Betrag dieser Verminderung, und m der Aequivalentgehalt der Lösung, so hat man $\frac{v}{m} = a \, . \, 10^{-5}$, und für $m = 0$, 1, 2 beträgt a 630, 603, 576.

Calorische Eigenschaften. Bereits BOYLE beobachtete um 1680, dass beim Auflösen von Zucker in Wasser die Temperatur nicht unbeträchtlich sinkt, und dass man aus Zucker und Schnee sogar eine wirksame Kältemischung herstellen kann; MACQUER bestätigte dieses 1766, und nach FOL (Chz. 11, 224) ergiebt eine Mischung von 100 g Zucker und 100 g Schnee von 0° in der That einen Brei von 11° Kälte. POHL fand bei Herstellung einer 50procentigen Zuckerlösung eine Temperaturverminderung von 1,12° C. (J. pr. I, 82, 152), woraus sich als Lösungs-Wärme des Rohrzuckers —0,766 Cal. berechnet; für Lösungen, die auf 1 Mol. Zucker 400 bezw. 100 Mol. Wasser enthalten, bestimmte RECHEN-

BERG (J. pr. II, 22, 1) diese zu —1,202 bezw. —1,130 Cal., während SPEYERS (Am. 18, 142) —1,318 Cal. ermittelte, und BROWN, sowie PICKERING (S. 71, 756) für 1 g-Mol. —0,954, und für 1 g —0,279 Cal. Nach BERTHELOT, dessen Befund COLSON als einen ganz allgemein zutreffenden erwies (A. ch. VII, 28, 276), ist die Wärmetönung beim Auflösen von Zucker in einer bestimmten Menge Wasser von der Temperatur abhängig, und beträgt bei 13° C. —0,79 Cal., bei 31° C. 0 Cal., und bei 100° C. +3 Cal.; WIEDEMANN und LÜDECKING (C. 85, 141; P. II, 25, 145) geben an, dass sich amorpher Zucker unter positiver, krystallisirter unter negativer Wärmetönung löse, dass aber bei letzterem stets zwei Phasen auf einander folgten: der Zucker verbinde sich zuerst mit einer gewissen Anzahl Wassermolecülen unter Wärmeentwickelung, und die neu gebildete hydratartige Substanz löse sich dann im übrigen Wasser unter Wärmebindung. Auch für krystallisirten und feinst gepulverten Zucker wird die Wärmetönung für verschiedene Verdünnungen nach GERSTMANN (C. 1900, 3) ungleich gross gefunden, und aus den Differenzen glaubt dieser Autor sogar Zahl und absolutes Gewicht der Molecüle berechnen zu können.

Zwischen Lösungswärme, Concentration, und dem von dieser abhängigen Binnendrucke versuchte STACKELBERG Beziehungen zu ermitteln, da aber die berechneten Werthe mit den gefundenen nur ungenügend übereinstimmen, so sei auf seine Anschauungen verwiesen (Z. Ph. 26, 546 und 551).

In alkoholischer Lösung ist nach TANATAR (Z. Ph. 15, 123) die Wärmebindung bedeutend grösser als in wässeriger: für Alkohol von 16,66 Proc. und bei 17,9° betrug sie —3,796 Cal. gegenüber —1,179 Cal. für reines Wasser.

Setzt man zu 50 ccm Wasser je 10 g feinsten Zuckerstaub, bei einer jedesmaligen Anfangstemperatur von 20° C., so sinkt nach NAEGELI die Temperatur bei den ersten acht Zusätzen um 0,80, 0,80, 0,75, 0,70, 0,65, 0,65, 0,60 und 0,60° C. Berücksichtigt man, dass die letzten Versuche in Folge der langsamer erfolgenden Lösung nicht die Genauigkeit der ersten haben können, so ergiebt sich, dass sämmtliche Zusätze die nämliche Abnahme der Temperatur bewirken; es muss also zugleich mit dem Kälteerzeugenden Processe auch ein proportional abnehmender, Wärmeerzeugender verlaufen. Als solchen betrachtet NAEGELI die Bildung von „Hydropleonen“, grösserer Massentheilchen, die durch Aneinanderlagerung des Zuckers und der benachbarten Wasser-

molecüle entstehen, und eine Art Hydrate des Zuckers bilden; die Menge der hierbei frei werdenden Wärme muss desto weiter abnehmen, je mehr Zucker bereits zugesetzt ist, weil die später eintretenden Zuckermolecüle immer mehr Wassermolecüle vorfinden, denen durch die Anlagerung an Zucker schon Bewegung bezw. Wärme entzogen ist.

Da sich der Zucker unter Wärmeaufnahme löst, sollte die Temperatur einer concentrirten Zuckerlösung beim Verdünnen fallen; es tritt aber das Gegentheil ein: mischt man z. B. 25 ccm gesättigter Zuckerlösung von 19,4° mit 25 ccm Wasser von 19,4°, so steigt die Temperatur um 0,7° und, bei einem zweiten Wasserzusatze, noch um 0,2°. Auch hier muss also gleichzeitig ein Wärme-erzeugender Process verlaufen; NAEGELI erblickt ihn im Zerfalle der „Micelle“ (Aneinanderlagerungen mehrerer Zuckermolecüle) in die einzelnen Molecüle, die sich mit Wasser zu Hydropleonen vereinigen. Auf die Gründe einzugehen, die es nach NAEGELI wahrscheinlich machen, dass concentrirte Zuckerlösungen Micelle enthalten, dass also der Zucker, im Gegensatze zu vielen anderen krystallisirten Körpern, micellare und nicht moleculare Lösungen bildet, würde an dieser Stelle zu weit führen, auch wird die Anschauung, dass schon die Molecüle in solchen Lösungen, und daher in noch höherem Grade die Krystall-Molecüle, einen sehr zusammengesetzten Aufbau besässen, von vielen Forschern als unbegründet und unzulässig verworfen (FOCK, Kryst., 28, 337).

Die Bildung der Hydropleone, die eine grössere Löslichkeit als der Zucker selbst besitzen, scheint allerdings nicht ungeeignet, manche besondere Eigenschaften des Zuckers zu erklären, z. B. seine Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen (s. oben), seine relativ geringe Geschwindigkeit bei der Diffusion und Osmose (LINEBARGER, B. 25, R. 493; KNÖFLER, P. II, 38, 136), die Vorgänge bei der Krystallisation (WULFF, Z. 37, 918), die langsame und anfangs amorphe Fällung durch absoluten Alkohol, vielleicht auch das Verhalten gegen den elektrischen Strom (TRAUBE, B. 23, 2586) u. s. f. Doch ist nicht zu vergessen, dass die Theorie von der Existenz der Hydropleone jedenfalls selbst der Stützen weiterer secundärer Hypothesen nicht entrathen kann, dass aber die naheliegendste unter diesen, die Annahme specifischer Anziehungskräfte zwischen Zucker und Wasser, nicht statthaft erscheint; wie nämlich NERNST (Z. Ph. 4, 374) nachgewiesen hat, sind solche Kräfte entweder gar nicht vorhanden, oder nur von ganz nebensächlicher Bedeutung, da die Arbeit, die aufgewendet

werden muss, um ein Gramm-Molecül Zucker mittelst beliebiger, jedoch gleich temperirter Lösungsmittel in den Zustand gesättigter Lösung überzuführen, stets die nämliche, und eine von der Natur des Lösungsmittels ganz unabhängige ist.

Die Verdünnungs-Wärme der Zuckerlösungen scheint nach STACKELBERG in Zusammenhang mit der Concentration und dem Binnendrucke zu stehen, und parallel mit der Temperatur und der steigenden Wassermenge ziemlich rasch abzunehmen (Z. Ph. 26, 546 und 554); auf Grund theoretischer, hier nicht weiter zu entwickelnder Vorstellungen lässt sie sich annähernd vorausberechnen (EWAN, Z. Ph. 14, 409; 31, 28). Verdünnt man z. B. bei 14° C. eine Lösung, die 1 g Zucker und 0,6051 g Wasser enthält, so weit, dass auf 1 g Zucker m g Wasser kommen, so ist die in cal. ausgedrückte Verdünnungswärme $Q = \frac{1}{0{,}6 + m} \cdot 1{,}25\,(m - 0{,}6051)$; hiernach hat man $\frac{\delta Q}{\delta m} = \frac{1{,}506}{(0{,}6 + m)^2}$, und der Einfluss der Temperatur ist gegeben durch die Gleichung $\frac{d}{dT}\left(\frac{\delta Q}{\delta m}\right) = c_\omega - c_e - (1 + m)\frac{d c_e}{\delta m} = c_L$, in der c_ω und c_e die specifischen Wärmen des Wassers und der Lösung bedeuten; auf Grund der nicht ganz sicheren Zahlen von MARIGNAC (s. unten) berechnen sich hiernach für c_L sehr kleine negative Werthe.

Für den Zusammenhang der Verdünnungswärme mit dem Dampfdrucke der Lösungen hat KIRCHHOFF (P. 103, 177) eine Formel aufgestellt, deren charakteristischer Ausdruck, $\log nat \frac{P_0}{P}$, nach JÜTTNER (Z. Ph. 38, 106) mittelst fast constanter Factoren auch aus den Werthen für die Gefrierpunkts-Depression und die Siedepunkts-Erhöhung abzuleiten ist; unter Verzicht auf die stets sehr schwierigen directen Dampfdruck-Messungen vermag man daher den genannten Zusammenhang für Lösungen von mittlerer Concentration uud Temperatur (bis 50°) auch indirect zu controliren, wobei jedoch für Zucker, wegen der Mangelhaftigkeit des vorliegenden Zahlenmateriales, nur eine qualitative Vergleichung zwischen Erfahrung und Theorie in Frage kommen kann. Bezeichnet man mit m die Anzahl Mole auf 1000 g Wasser, und mit Δ die Gefrierpunkts-Depression, so ergiebt sich aus den Messungen von RAOULT (Z. Ph. 26, 167) und EWAN (Z. Ph. 31, 27), für $\Delta = 0{,}05$ bis 2° und $m = 0{,}03$ bis 1, die Beziehung $\Delta =$

$\frac{18,72\,m}{10 - 0,99\,m}$ nach RAOULT, oder $\Delta = \frac{18,58\,m}{10 - 0,97\,m}$ nach EWAN; für die Dampfdruck-Erniedrigung innerhalb dieses Intervalles hat man genau $ln\,\frac{P_0}{P} = 0,0098\,.\,\Delta$, also $ln\,\frac{P_0}{P} = \frac{0,1835\,m}{10 - 0,99\,m}$, woraus sich die Werthe von $ln\,\frac{P_0}{P}$ für $m = 0,1$ bis 1 berechnen lassen. Andererseits ergiebt sich aus den corrigirten JÜTTNER'schen Zahlen für die Siedepunkts-Erhöhung (s. diese oben) für $m = 0,330$ bis 1,3 die Gleichung $ln\,\frac{P_0}{P} = 0,02078\,m$, aus der man die Werthe von $ln\,\frac{P_0}{P}$ ebenfalls abzuleiten vermag. Der Vergleich der nach beiden Methoden ermittelten Werthe, sowie der entsprechenden graphischen Curven führt zum Schlusse, dass bei 50° die Verdünnungswärme für concentrirte Lösungen positiv, für verdünnte aber negativ sein muss. Auch aus den Messungen von STACKELBERG (Z. Ph. 26, 553) und EWAN (Z. Ph. 31, 22) lässt sich nach JÜTTNER folgern, dass bei 15 bis 25° C. die Verdünnungswärme für alle Zuckerlösungen noch positiv ist, und sich z. B. bei 25°, für eine Verdünnung von $m_1 = 1,26$ auf $m_2 = 0,114$, zu +154 Cal. berechnet; legt man die Werthe MARIGNAC's (s. unten) zu Grunde, so muss jedoch oberhalb 14° die Verdünnungswärme sämmtlicher Lösungen für je 1° C. um 2 bis 3 Proc. abnehmen, also bei 50° C. innerhalb gewisser Gebiete schon negativ auskommen.

Ueber den Zusammenhang der Volum-Veränderung, der Verdünnung, und der Verdünnungswärme hat EWAN einige Angaben gemacht (Z. Ph. 31, 30).

Für die Schmelzwärme des Rohrzuckers berechnet sich aus der Formel EYKMAN's (Z. Ph. 3, 203; 4, 497) $L = \frac{T^2}{50\,K}$, worin T den Schmelzpunkt in Graden absoluter Temperatur, und K die moleculare Gefrierpunkts-Erniedrigung bedeutet,

$$L = \frac{(273 + 160)^2}{50 \times 18,5} = 202,6 \text{ Cal.}$$

Die specifische Wärme des krystallisirten Zuckers bei $t = 22$ bis 51° ist, nach KOPP (A. Spl. 3, 122), 0,3005, die des geschmolzenen amorphen 0,342; die Molecularwärme des festen Zuckers beträgt hiernach 102,9. HESS (P. II, 35, 410) fand die specifische Wärme c gemäss folgender Formel von der Tem-

peratur abhängig: $c = 0{,}2387 + 0{,}00173\,t$; hiernach beträgt für $t = 22^0$ $c = 0{,}2768$, für $t = 51^0$ $c = 0{,}3269$, und zwischen $t = 22$ bis 51^0 im Mittel $c = 0{,}3019$. Für $t = 0$ bis 75^0 ergab sich $c = 0{,}3037$, für $t = 0$ bis 113^0 $c = 0{,}3337$, und für $t = 0$ bis 130^0 $c = 0{,}3511$. ZOUZAL, dessen Versuchsanstellung jedoch unzureichend war, giebt für $t = 96^0$ 0,3192 an (Ö. 28, 295). Die specifische Wärme der Zucker-Lösungen hat MARIGNAC untersucht (A. Spl. 8, 356); bezeichnet man mit n die Zahl der auf 1 Mol. Zucker entfallenden Wassermolecüle, mit s das specifische Gewicht, und mit g den Procentgehalt der Lösung, mit c die specifische Wärme, mit p das Moleculargewicht der Lösung, und mit $C = p.c$ die Molecularwärme, so ist:

n	s	g	c	p	C	$C - 18n$
25	1,192 42	42,4	0,7558	792	598,6	148,6
50	1,115 06	27,0	0,8425	1242	1046	146
100	1,063 33	15,4	0,9091	2142	1947	147
200	1,052 65	12,9	0,9500	3942	3745	145
400	1,015 94	4,0	0,9742	7542	7347	147

Da die Zahlen der letzten Columne fast identisch sind, so kann man die specifische Wärme einer Zuckerlösung der Summe der specifischen Wärmen des Zuckers und des Wassers gleichsetzen; die Mittelzahl 147 ist die Molecularwärme des Zuckers in flüssigem Zustande; seine specifische Wärme, bezogen auf die Gewichtseinheit, beträgt 0,430. Mit steigender Temperatur nimmt auch die specifische Wärme der Zuckerlösungen etwas zu. — Nach GÜMLICH und WIEBE (P. II, 66, 530), sowie EWAN (Z. Ph. 31, 28) scheint MARIGNAC's Methode keine ganz einwandsfreie und in ihren Ergebnissen absolut zuverlässige gewesen zu sein.

Werthe, die von jenen MARIGNAC's etwas abweichen, gab JELINEK an (1886):

$g =$	0	16,6	31,6	44,9	57,3	68,0
$s =$	1,000	1,0685	1,1370	1,2055	1,2740	1,3425
$c =$	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5

und fand die specifische Wärme einer heissen 90 procentigen Zuckerlösung sogar 2,5 mal geringer als die des Wassers (Z. B. 19, 82).

CURIN (Ö. 23, 988) berechnete auf Grund der Angaben von KOPP und MARIGNAC eine Tabelle für die specifische Wärme von

Zuckerlösungen, der nachstehende Zahlen entnommen sind (*Bx* bedeutet Grade Brix, *K* die specifische Wärme nach Kopp, *M* jene nach Marignac):

Bx	*K*	*M*	*Bx*	*K*	*M*	*Bx*	*K*	*M*
1	0,9734	0,994	35	0,7697	0,797	70	0,5394	0,594
5	0,9671	0,971	40	0,7368	0,768	75	0,5064	0,565
10	0,9342	0,942	45	0,7039	0,739	80	0,4736	0,536
15	0,9013	0,917	50	0,6710	0,710	85	0,4407	0,507
20	0,8684	0,884	55	0,6381	0,681	90	0,4078	0,478
25	0,8355	0,855	60	0,6052	0,652	95	0,3749	0,449
30	0,8026	0,826	65	0,5723	0,623	99	0,3486	0,426

Die Ergebnisse beider Zahlenreihen stimmen nicht genügend mit einander überein, was nach Curin vielleicht auf die Differenzen der Temperaturen zurückzuführen ist; für die wahrscheinlicheren hält dieser Forscher die niedrigeren Werthe (nach Kopp).

Ganz andere Beziehungen ermittelte Zouzal (Ö. 28, 295), und suchte sie durch die Gleichung $c = 1 - 0{,}0044\,g$ auszudrücken, in der c die specifische Wärme und g den Procentgehalt bedeutet; da aber, wie schon erwähnt, seine Versuchsanstellung unzureichend war, so sei auf die Einzelzahlen verwiesen.

Das Wärmeleitungs-Vermögen concentrirter Zuckerlösungen wächst nach Lubbock (S. C. 25, 61; Chz. 17, R. 46) mit steigender Temperatur; dagegen nimmt der Wärmetransmissions-Coëfficient mit steigender Temperatur ab (Claassen, Z. 43, 259; Jelinek, Z. B. 19, 82), wobei in reinen, und mehr noch in unreinen Lösungen die Viscosität von maassgebendem Einflusse ist (Claassen, Chz. 20, R. 211; Z. 52, 387). Zwischen dieser Abnahme und jener der specifischen Wärme scheint aber der von Jelinek (Z. B. 19, 82; 21, 90) vermuthete Zusammenhang nicht zu bestehen (Claassen, C. Z. 9, 512). Werden Zuckerlösungen durch strömenden Heizdampf erwärmt, so nimmt mit steigender Geschwindigkeit dieses Dampfes der Wärmetransmissions-Coëfficient zu (Jelinek, a. a. O.).

Ueber das zum Verkochen reiner und unreiner concentrirter Zuckerlösungen erforderliche Temperatur-Gefälle stellte Claassen (Z. 53, 333) Untersuchungen an; mit der chemischen

Beschaffenheit und der Viscosität hängt es nicht zusammen, anscheinend aber mit der Menge vorhandener Salze, und den möglicher Weise zwischen Nichtzucker, Zucker, und dessen Zersetzungsproducten entstehenden Verbindungen.

Von der mit 100 bezeichneten gesammten Wärmeausstrahlung eines Argandbrenners lässt, nach MELLONI, eine 9,21 mm dicke Schicht concentrirter Zuckerlösung nur 12 Proc. hindurchgehen.

Die Verbrennungs-Wärme des Rohrzuckers bestimmten zuerst FRANKLAND (P. M. IV, 32, 182) und RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1), erhielten jedoch bedeutend zu hohe Resultate. Bezeichnet man die Verbrennungswärme bei constantem Volum in cal. für 1 g mit A, in Cal. für 1 g-Mol. mit B, die bei constantem Drucke in Cal. für 1 g-Mol. mit C, und die Bildungswärme in Cal. mit D, so fanden:

	A	B	C	D
STOHMANN (Z. Ph. 2, 31)	3866,0	1322,2	1322,2	564,8
GIBSON (Z. Ph. 10, 413)	3921,0	1341,0	1341,0	546,0
STOHMANN u. LANGBEIN (J. pr. II, 35, 305) .	3955,2	1352,7	1352,7	534,3
DANILEWSKY (Pf. 36, 230)	3959,0	1354,0	1354,0	533,0
BERTHELOT u. VIEILLE (A. ch. VI, 10, 458)	3961,7	1355,0	1355,0	532,0
RUBNER (B. 21, 265)	4001,0	1368,3	1368,3	518,7

Die Inversions-Wärme des Rohrzuckers beträgt nach STOHMANN und LANGBEIN (a. a. O.) +3,1 Cal.

Dass die Ebene der polarisirten Wärmestrahlen durch Zuckerlösungen abgelenkt wird, zeigten PROVOSTAYE und DESAINS (C. r. 31, 53).

Optisches Verhalten. Die bereits von SEEBECK (1816) beobachtete Einwirkung des Zuckers auf das polarisirte Licht, wurde 1819 durch BIOT (Mém. 2, 41 und 13, 118) zur Grundlage der optischen Saccharimetrie erhoben, indem er die specifische Rotation des Zuckers bestimmte, und hierbei überhaupt diesen Begriff zum ersten Male in die Wissenschaft einführte. Unter Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Rotation haben sodann zahlreiche Forscher Untersuchungen über diesen Hauptpunkt des Systemes angestellt, und folgende Werthe für α_D angegeben:

	c	α_D	
Arndtsen	47,276	67,33	A. ch. III, 54, 403.
Girard und Luynes . .	16,350	67,31	C. r. 80, 1354.
Berthelot	—	67,26	A. ch. III, 46, 176.
Péligot	—	67,18	C. r. 89, 918.
Calderon	9,986	67,12	C. r. 83, 393.
"	19,971	67,08	C. r. 83, 393.
Krecke	16,470	67,02	Z. 22, 344.
Arndtsen	77,394	67,02	a. a. O.
Oudemans	5,877	66,90	P. 148, 350.
Arndtsen	33,891	66.86	a. a. O.
Stefan	21,608	66,75	W. 52, 486.
Gunning	—	66,60	N. Z. 21, 339.
Grünhut	20,000	66,60	F. 36, 168.
Mascart und Bénard .	16,000	66,54	A. ch. VII, 17, 125.
Pellat	16,284	66,53	Z. 51, 826.
Tuchschmid	27,441	66.48	J. pr. II, 2, 235.
Wild	30,276	66,42	Z. 16, 408.
Andrews	26,010	66,40	S. ind. 34, 499.
Mategczek	—	66,38	Ö. 5, 35.
Stefan	33,762	66,37	a. a. O.
Graf	10,000	66,30	Z. ang. 1901, 1077.
Duboscq	16,350	66,27	J. fabr. 7, 14.
Rayman und Sulz . . .	—	66,25	Z. Ph. 21, 481.
Stefan	10,375	66,12	a. a. O.
Weiss	14,570	66,04	W. 69, 162.
"	30,090	65,98	W. 69, 162.
Lebaigue	—	65,87	Mon. III, 12, 1107.

Sowohl Biot (Mém. 13, 125) als Arndtsen (C. r. 42, 738) hatten bei Anwendung verschieden concentrirter Zuckerlösungen eine Inconstanz des Drehungswinkels wahrgenommen, sie jedoch Versuchsfehlern zugeschrieben; erst den Untersuchungen von Tollens (B. 10, 1043; Z. 27, 1033; 28, 895) und von Schmitz (B. 10, 1414; Z. 26, 887) blieb der Nachweis vorbehalten, dass auch der Rohrzucker eine constante specifische Drehung nicht besitzt, sondern dass letztere, obwohl nur in geringem Grade, mit steigender Verdünnung zunimmt.

Tollens untersuchte 17 Lösungen, von denen die concentrirteste, 69,2144 Gewichtsprocente Zucker enthaltend, $\alpha_D = +65,490^0$, die verdünnteste, mit 3,8202 Gewichtsprocenten $\alpha_D = +66,803^0$ ergab. Aus seinen Versuchen leiten sich, zur Berechnung der specifischen Drehung beliebiger Lösungen,

folgende Interpolationsformeln ab, in denen p den Procentgehalt an Zucker, q den an Wasser bedeutet:

a) für Lösungen von 18 bis 69 Proc. Zucker:

$$\alpha_D^{20} = 66{,}386 + 0{,}015\,035\,p - 0{,}000\,3986\,p^2$$

$$\alpha_D^{20} = 63{,}904 + 0{,}064\,686\,q - 0{,}000\,3986\,q^2$$

b) für Lösungen mit 4 bis 18 Proc. Zucker:

$$\alpha_D^{20} = 66{,}810 - 0{,}015\,553\,p - 0{,}000\,052\,462\,p^2$$

$$\alpha_D^{20} = 64{,}730 + 0{,}026\,045\,q - 0{,}000\,052\,462\,q^2.$$

THOMSEN (B. 14, 1652) hatte aus den Beobachtungen von TOLLENS für $p = 18$ bis 69 und $q = 31$ bis 82 berechnet:

$$\alpha_D^{20} = 66{,}577 + 0{,}007\,466\,p - 0{,}000\,313\,39\,p^2$$

$$\alpha_D^{20} = 64{,}190 + 0{,}055\,212\,q - 0{,}000\,313\,39\,q^2.$$

SCHMITZ bestimmte die specifische Drehung von acht Lösungen, deren concentrirteste, mit $c = 85{,}5432$, die Drehung $\alpha_D^{20} = +65{,}620^0$, und deren verdünnteste, mit $c = 1{,}343$, die Drehung $\alpha_D^{20} = +66{,}802^0$ zeigte; aus seinen Bestimmungen ergeben sich die Formeln (für $p = 5$ bis 65, und $q = 35$ bis 95):

$$\alpha_D^{20} = 66{,}510 + 0{,}004\,508\,p - 0{,}000\,280\,52\,p^2$$

$$\alpha_D^{20} = 64{,}156 + 0{,}051\,596\,q - 0{,}000\,280\,52\,q^2.$$

Die specifische Rotation des wasserfreien Zuckers beträgt daher nach TOLLENS $\alpha_D = +63{,}903^0$, nach SCHMITZ $\alpha_D = +64{,}156^0$.

Die oben angeführten Formeln von TOLLENS beziehen das specifische Gewicht der Lösungen bei 17,5° C., auf Wasser von 4° C.; bezieht man es auf Wasser von gleichfalls 17,5° C., so ist:

$p = 5$ bis 18; $\alpha_D^{20} = 66{,}727 - 0{,}015\,534\,p - 0{,}000\,052\,396\,p^2$

$p = 18$ bis 69; $\alpha_D^{20} = 66{,}303 + 0{,}015\,016\,p - 0{,}000\,3981\,p^2$.

Bezieht man das specifische Gewicht der Lösung bei 20° auf Wasser von 17,5°, so erhält man nach SCHMITZ:

$c = 10$ bis 86; $\alpha_D^{20} = 66{,}452 - 0{,}001\,2362\,c - 0{,}000\,117\,04\,c^2$

$c = 3$ bis 28; $\alpha_D^{20} = 66{,}639 - 0{,}020\,820\,c - 0{,}000\,346\,03\,c^2$

$c = 3$ bis 28; $\alpha_D^{20} = 66{,}541 - 0{,}008\,415\,3\,c$.

Nach LANDOLT (B. 21, 196) berechnet sich auf Grund der Versuche von SCHMITZ und von TOLLENS, je nachdem man wahre oder MOHR'sche Cubikcentimeter in Betracht zieht (also auf Wasser von 4° oder 17,5° zurückgeht), für $c < 30$:

$\alpha_D^{20} = 66{,}669 - 0{,}009545\,c$, bezw. $\alpha_D^{20} = 66{,}820 - 0{,}00957\,c$.

Unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der specifischen Rotation laut SCHMITZ's Bestimmungen hat man, wenn α der beobachtete Drehungswinkel ist:

$$c = 0{,}750\,63\ \alpha + 0{,}000\,0766\ \alpha^2.$$

Aus diesen LANDOLT'schen Formeln ergiebt sich, für wahre bezw. MOHR'sche Cubikcentimeter:

bei $c =$	6	10	15	20	25	30	im Mittel
$\alpha =$	66,62;	66,58;	66,53;	66,48;	66,43;	66,38;	$\alpha_D^{20} = 66{,}50^0$
bzw. $\alpha =$	66,78;	66,73;	66,68;	66,63;	66,58;	66,54;	$\alpha_D^{20} = 66{,}65^0$.

KAUDERS (Ö. 16, 646) fand, mit Hinsicht auf MOHR'sche Cubikcentimeter:

bei $c =$	2	5	10	15	16,315	24,123	31,016
$\alpha =$	66,666;	66,500;	66,455;	66,400;	66,400;	66,326;	66,256,

im Mittel also $\alpha_D^{20} = 66{,}429$. Die ziemlich analogen Angaben von MASCART und BÉNARD (A. ch. VII, 17, 125) sowie PELLAT (Z. 51, 826), nämlich $\alpha_D^{20} = 66{,}538$ für $c = 16$, und $\alpha_D^{20} = 66{,}536$ für $c = 16{,}284$, sind nach SCHÖNROCK als nicht genügend zuverlässig anzusehen (Z. 49, 799; 52, 103).

SEYFFART (P. II, 41, 113; Z. 40, 845) ermittelte folgende Werthe:

$p = 0{,}5$ bis 15 Proc.; $\alpha_D^{15} = 67{,}557 - \dfrac{0{,}8754\ p}{1{,}9867 + p}$

$p = 15$ bis 40 Proc.; $\alpha_D^{15} = 66{,}94 - 0{,}01\ p$

$p = 40$ bis 70 Proc.; $\alpha_D^{15} = 66{,}749 + 0{,}006\,476\,p - 0{,}000\,295\,24\,p^2$.

Nach NASINI und VILLAVECCHIA (G. 22, 1; Ö. 21, 58) hat man:

$p = 3$ bis 65; $\alpha_D^{20} = 66{,}438 + 0{,}010\,312\ p - 0{,}000\,354\,49\ p^2$

$q = 35$ bis 97; $\alpha_D^{20} = 63{,}924 + 0{,}060\,586\ q - 0{,}000\,354\,49\ q^2$,

wonach die Rotation des wasserfreien Zuckers $\alpha_D^{20} = +63{,}924^0$ beträgt, was mit der Zahl von SCHMITZ, $\alpha_D^{20} = +64{,}156^0$, gut übereinstimmt. LANDOLT berechnete auf Grund dieser Zahlen, für die Concentrationen $c = 0$ bis 65 g in 100 ccm, die Formel

$$\alpha_D^{20} = 66{,}435 + 0{,}008\,70\ c - 0{,}000\,235\ c^2,$$

und es beträgt demgemäss α_D^{20}:

für $c = 1$	66,443	für $c = 25$	66,506	für $c = 50$	66,283
„ $c = 5$	66,473	„ $c = 30$	66,485	„ $c = 55$	66,203
„ $c = 10$	66,499	„ $c = 35$	66,452	„ $c = 60$	66,111
„ $c = 15$	66,513	„ $c = 40$	66,407	„ $c = 65$	66,007
„ $c = 20$	66,515	„ $c = 45$	66,351		

HESSE (A. 176, 97) drückte seine Beobachtungen durch die Formel aus:

$c = 0$ bis 10; $\alpha_D = 68{,}65 - 0{,}828\ c + 0{,}115415\ c^2 - 0{,}0054167\ c^3$.

Dieser gemäss müsste, nach TOLLENS (B. 17, 1751; Z. 32, 986),

α_D mit wachsender Verdünnung nicht unbedeutend steigen, während besondere Versuchsreihen für $p = 1$ bis 10 ein solches Verhalten nicht erkennen lassen. Als Maximalwerth, bei $p = 18{,}8598$, ergab sich $\alpha_D^{20} = +66{,}528^0$; bei $p = 0$ (idealer Grenzfall) ist, der eingangs erwähnten TOLLENS'schen Formel nach, $\alpha_D^{20} = 66{,}386^0$, bei $p = 10$ $\alpha_D^{20} = 66{,}496^0$, bei $p = 37{,}7196$ $\alpha_D^{20} = 66{,}386^0$, bei $p = 100$ (idealer Grenzfall) $\alpha_D^{20} = 63{,}903^0$.

Auch nach PRIBRAM (B. 20, 1848) folgt die TOLLENS'sche Formel, von $p = 70$ bis $p = 18{,}86$ abwärts, genau dem allmählichen Ansteigen der Rotation, ergiebt jedoch von da ab, für noch geringere Concentrationen, wieder kleinere Zahlen, nämlich z. B.:

für $p =$	70	60	50	40	25	18,26	10	5
$\alpha_D^{20} =$	64,485	65,853	66,141	66,349	66,513	66,528	66,496	66,451.

Diese Abnahme der Rotation ist aber auch in der That vorhanden, ja sie ist sogar noch etwas grösser, als die Formel dies voraussehen lässt:

für $p =$	3,6589	2,0536	1,0131	0,3201	0,2222	
$\alpha_D^{20} =$	66,531	66,382	66,002	65,415	65,213	(beobachtet)
$\alpha_D^{20} =$	66,436	66,415	66,401	66,391	66,389	(berechnet).

Für $p = 0{,}2$ bis 4 wäre hiernach $\alpha_D^{20} = 64{,}262 - 0{,}6063\,p + 2{,}346\,p^2$, und es zeigt sich also, dass auch bei so starken Verdünnungen keine Constanz der Rotation eintritt, sondern dass fortwährende Zu- und Abnahmen der Drehung stattfinden, die vermuthlich dem specifischen Einflusse des Lösungsmittels zuzuschreiben sind.

Entgegen TOLLENS und PRIBRAM fanden NASINI und VILLAVECCHIA (a. a. O.), dass die Rotation mit steigender Verdünnung fortwährend zunimmt, und zwar von einem gewissen Punkte an sehr rasch:

für $c =$	1,2588	1,2378	1,2083	1,0129	0,8255
ist $\alpha_D^{20} =$	66,604	66,716	65,855	67,096	67,250

für $c =$	0,6631	0,5985	0,5880	0,3350
ist $\alpha_D^{20} =$	67,370	67,562	67,983	68,241.

Für diese verdünnten Lösungen gilt die Gleichung:

$$\alpha_D^{20} = 69{,}962 - 4{,}869\,58\,p + 1{,}864\,15\,p^2,$$

während sich eine Gleichung, die für hohe und niedrige Concentrationen genügen soll, mit drei Constanten nicht aufstellen lässt.

Die Ursache der Differenzen, die TOLLENS und PRIBRAM sowie

NASINI und VILLAVECCHIA beobachteten, ist bisher nicht aufgeklärt; zwischen $c = 1,2588$ und $c = 2,9756$, innerhalb welchen Intervalles letztere Forscher keinen Versuch anstellten, müsste, falls deren Resultate zutreffen, die Curve, die den Zusammenhang von Concentration und Rotation darstellt, offenbar einen Knick oder einen Wendepunkt haben (WOLFBAUER, Ö. 21, 82). Auch PRIBRAM und GLÜCKSMANN kamen im Laufe ihrer Studien über den Zusammenhang zwischen specifischer Drehung, specifischem Gewichte, und Volum-Contraction der Lösungen zum Schlusse, die sogenannte „Drehungslinie" für Zucker sei „anisallaktisch", und ihre beiden Aeste, die einen Durchschnittspunkt besitzen, gehorchten verschiedenen Gesetzen (M. 18, 308 und 524).

Die Discussion des Einflusses der verschiedenen Beobachtungsfehler ergiebt nach LANDOLT, dass im Ganzen der Ablenkungswinkel α mit einer Genauigkeit von $+$ 0,014 Proc., und die specifische Drehung α_D mit einer solchen von $\pm$ 0,005 Proc. bestimmbar und auch bekannt ist.

Für den Werth α_j liegen folgende Beobachtungen vor:

$p = 25$; $\alpha_j = + 72,92^\circ$
$p = 50$; $\alpha_j = + 62,61^\circ$ BIOT (Mém. 13, 118)
$p = 65$; $\alpha_j = + 70,59^\circ$

$c = 10$ bis 20: $\alpha_j = + 73,20^\circ$ CALDERON (C. r. 83, 393),
$\alpha_j = + 73,80^\circ$ ALLEN (N. 42, 177),
$\alpha_j = + 73,80^\circ$ O'SULLIVAN (Z. 42, 687),
$\alpha_j = + 73,84^\circ$ DUBRUNFAUT (C. r. 42, 901).

Aus dem Verhältnisse $\alpha_D : \alpha_j$, das für wässerige Zuckerlösungen nach WEISS (W. 69, 157) 1:1,049, nach CALDERON (C. r. 83, 393; Z. 26, 759) 1:1,090, nach MONTGOLFIER (Bl. 22, 489) 1:1,290 beträgt, und je nach der angewandten Lichtquelle variirt (HÖLZER, B. 15, 1932), berechnet sich ferner, wenn man $\alpha_D = + 66,5^\circ$ setzt:

$\alpha_j = + 68,76^\circ$ nach WEISS (bei Gaslicht),
$\alpha_j = + 68,65^\circ$ nach HÖLZER (bei Lampenlicht),
$\alpha_j = + 72,48^\circ$ nach CALDERON,
$\alpha_j = + 75,08^\circ$ nach MONTGOLFIER,
$\alpha_j = + 77,15^\circ$ nach HÖLZER (bei Tageslicht).

Wie übrigens BROWN und MORRIS angeben (S. 71, 72), beziehen sich die Zahlen BIOT's und die MONTGOLFIER's für α_j nicht auf die nämliche Wellenlänge, und man hat α_j (BIOT)$:\alpha_D = 1,075 : 1$, aber α_j (MONTGOLFIER)$:\alpha_D = 1,130 : 1$.

Die specifische Drehung für die verschiedenen Strahlen des Spectrums wurde zuerst von Arndtsen (A. ch. III, 54, 403) für Lösungen von 30 bis 60 Proc. und von Stefan (W. 52, 486) für Lösungen von 10 bis 30 Proc. Zucker bestimmt:

Bezeichnung der Linie	*A*	*a*	*B*	*C*	*D*	*E*
Wellenlänge nach Angström .	760,1	718,4	686,7	656,2	589,2	526,9
Werthe von Stefan	38,47	43,32	47,56	52,70	66,41	84,56
Werthe von Arndtsen	—	—	—	53,41	67,07	85,41

Bezeichnung der Linie	*b*	*F*	*e*	*G*	*H*
Wellenlänge nach Angström .	517,2	486,1	438,3	430,7	396,8
Werthe nach Stefan	87,88	101,18	—	131,96	157,06
Werthe nach Arndtsen . . .	88,56	111,38	126,33	—	—

Die Stefan'schen Zahlen lassen sich durch die Gleichung $[\alpha] = \frac{2538}{\lambda^2} - 5{,}58$ wiedergeben, wobei die Wellenlänge λ in Zehntausendsteln des Millimeters zu nehmen ist.

Nach Seyffart (P. II, 41, 113; Z. 45, 855) sind jedoch die Resultate von Stefan ungenau, weil dieser die Rotations-Dispersion des Zuckers nicht scharf genug bestimmte; er fand nämlich für Zucker fast genau dieselben Constanten wie für Quarz:

Linie	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Quarz	1	1,11	1,39	1,77	2,10	2,72
Zucker	1	1,11	1,40	1,78	2,13	2,77
(Zucker	0,715	0,797	1,000	1,271	1,521	1,978)

und erklärte daraufhin die Rotationsdispersion beider für identisch, was indessen, wie schon Degener (Z. 32, 642) wahrnahm, bei concentrirten Lösungen, namentlich im Blau und Violett, keineswegs zutrifft.

Seyffart zeigte, dass der Dispersion, die, entgegen einer Angabe von Barbier und Roux (Bl. III, 3, 419), und in Uebereinstimmung mit den Befunden von Arndtsen (A. ch. III, 54, 403) und Gernez (C. r. 58, 1108), sowie mit den theoretischen Betrachtungen von Winther (Z. Ph. 41, 161), für Rohrzucker von der Temperatur, der Concentration, und von der Beschaffenheit und dem Brechungsexponenten des Lösungsmittels vollkommen unabhängig ist, nachstehende Zahlenwerthe zukommen:

Spectral-Linie:						
$H\alpha = C$	$Na = D$	Tl	$H\beta = E$	Sr	$Hj = F$	Rb v. II
Wellenlänge in Millionsteln Millimetern:						
656,7	589,3	535,0	486,2	460,7	434,1	420,4
Dispersion:						
0,7947	1,0000	1,2310	1,5161	1,7072	1,9488	2,0940,

und bestimmte für die Constanten der BOLTZMANN'schen Gleichung $[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$, die das Rotations-Dispersions-Verhältniss für beliebige Wellenlängen zu berechnen gestattet, die Grössen $A = \frac{2{,}160\,357}{10^5}$ und $B = \frac{5{,}472\,672}{10^{18}}$. Er ermittelte ferner für die Natriumlinie $Na = D$, bei 15° C., für Zuckerlösungen von 0,2 bis 70 Proc. folgende, auf den luftleeren Raum und auf Wasser von 4° C. bezogenen, wahren specifischen Drehungen:

Proc. Zucker	Drehung	Proc. Zucker	Drehung	Proc. Zucker	Drehung	Proc. Zucker	Drehung
0,2	67,87	5	66,93	25	66,69	50	66,34
0,5	67,40	7,5	66,86	30	66,64	55	66,21
1	67,22	10	66,82	35	66,59	60	66,07
2	67,10	20	66,78	40	66,53	65	65,92
3	67,03	21	66,74	45	66,45	70	66,76

Von diesen Rotationen, und von den obigen Dispersions-Constanten ausgehend, ergeben sich nach SEYFFART folgende wahre Drehungswinkel (bezogen auf den luftleeren Raum und auf Wasser von 4° C., bei $t = 15°$) für die sieben von ihm benutzten Spectrallinien:

Proc. Zucker	0,2	0,5	1	2	5	10	20	37	50
$H\alpha$ . . .	53,94	53,56	53,42	53,32	53,19	53,12	53,04	52,90	52,72
Na . . .	67,87	67,40	67,22	67,10	66,93	66,82	66,74	66,57	66,34
Tl . . .	83,55	82,97	82,75	82,60	82,39	82,26	82,16	81,95	81,66
$H\beta$ . . .	102,90	102,19	101,91	101,73	101,47	101,31	101,08	100,93	100,58
Sr . . .	115,87	115,07	114,76	114,55	114,26	114,08	113,94	113,65	113,26
$H\gamma$ . . .	132,27	131,35	131,00	130,76	130,43	130,22	130,06	129,73	129,28
Rb . . .	142,12	141,14	140,76	140,51	140,15	139,92	139,75	139,40	139,92

Die Berechnung der specifischen Drehung α_D für beliebige Concentrationen geschieht nach folgenden Formeln; bilden die Gewichtsprocente Zucker die Coordinaten x, und die Drehungswinkel

α_D die Abscissen y, so ist die Linie zwischen 0,5 bis 15 Proc. eine Hyperbel:

$$y = a + \frac{b \cdot x}{c + x},$$

wobei $a = 67{,}5575$, $b = -0{,}87559$, $c = 1{,}8967$; zwischen 15 bis 40 Proc. ist sie eine Gerade, $y = a + b \cdot x$, wobei $a = 66{,}94$, $b = -0{,}01$; zwischen 40 bis 70 Proc. ist sie eine Parabel, $y = a + b \cdot x + c \cdot x^2$, wobei $a = 66{,}7493$, $b = 0{,}006\,475$, $c = -0{,}000\,295\,24$. Die mit Hülfe dieser Zahlen aufgestellten allgemeinen Gleichungen SEYFFART's sind schon weiter oben angeführt worden; es ist bemerkenswerth, dass sie zwar für α_D auch bei grossen Verdünnungen fortwährend steigende Rotationen ergeben, einen Knick oder Wendepunkt jedoch, wie die Curve von NASINI und VILLAVECCHIA einen solchen besitzt, nicht andeuten.

Die abweichenden Werthe, die PELLAT für die Constanten A und B der BOLTZMANN'schen Gleichung berechnete (Z. 51, 835), sind nach SCHÖNROCK (a. a. O.) nicht als genügend zuverlässig anzusehen.

LANDOLT und RIMBACH (C. 27, 2872; Z. 44, 973) fanden, bei Anwendung AUER'schen Gasglühlichtes und sogen. Strahlenfilter, als Drehungswinkel einer 1 mm dicken Quarzplatte für gelbes Licht $\alpha = 21{,}49^0$, welcher Werth zu dem von SORET und SARASIN (C. r. 95, 637) für die FRAUNHOFER'sche Linie D bestimmten, $a_1 = 21{,}71^0$, im Verhältnisse $\frac{\alpha_1}{\alpha} = 1{,}0102$ steht; ähnliche, 1,0114 bis 1,0907 betragende Zahlen ergeben sich für die übrigen Farben, und mittelst dieser Factoren können daher, für Substanzen von gleichem Dispersionsvermögen, die nach der Strahlenfilter-Methode ermittelten Werthe auf die den FRAUNHOFERschen Linien entsprechenden umgerechnet werden. Für eine 20 procentige Zuckerlösung, in 100 ccm von 20° C. 21,693 g Rohrzucker enthaltend (Z), ergab sich nun, gegenüber einer Quarzplatte von 1 mm Dicke (Q), das Verhältniss der Drehungswinkel $Z:Q$ wie folgt:

	roth	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
Z . . .	22,42	28,57	35,92	43,26	52,12
Q . . .	16,78	21,49	26,85	32,39	39,05
$Z:Q$ . .	1,336	1,329	1,338	1,336	1,335

Das Dispersionsvermögen beider Körper ist also unter diesen Umständen nahezu das nämliche, und die für Quarz bestimmten,

oben erwähnten Factoren, dürfen demnach auch hier zur Umrechnung dienen. Diese führt zu nachstehenden specifischen Drehungen für die FRAUNHOFER'schen Linien *C* bis *G*, die sich den Werthen von ARNDTSEN, STEFAN, und SEYFFART anschliessen:

	C	*D*	*E*	*F*	*G*
LANDOLT	53,29	66,49	84,87	100,79	130,96
RIMBACH	53,12	66,49	84,81	101,30	132,14
SEYFFART	53,12	66,77	84,92	101,23	132,36
STEFAN	52,70	66,41	84,56	101,18	131,96
ARNDTSEN	53,41	67,07	85,41	101,38	—

Bei der Benutzung von Zirkonlicht ergeben sich analoge Zahlen, die auch mit jenen für Natriumlicht gut übereinstimmen, falls dieses, gemäss LIPPICH's Vorschrift (W. 99, 695) mit Kaliumbichromat und Uranosulfatlösung gereinigt wird; ohne eine solche Reinigung liefert das Natriumlicht stets etwas höhere Ergebnisse.

Verbesserungen der LANDOLT'schen Strahlenfilter und noch genauere Arbeitsweisen mittelst dieser Methode hat WINTHER angegeben (Z. Ph. 41, 166); für Substanzen, die, wie Zucker, normale Dispersion besitzen, ist jedoch deren Anwendung nicht von solcher Bedeutung wie für jene, die anormale Dispersion aufweisen und die Ermittelung eines besonderen, „rationellen" Dispersions-Coëfficienten erfordern.

Was den Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Zuckers betrifft, — nicht auf die Ergebnisse der analytischen Bestimmung des Zuckers, die erst weiter unten besprochen werden soll —, so schloss VENTZKE aus seinen Beobachtungen ganz irrthümlicher Weise, α_D wachse mit steigender Temperatur (J. pr. I, 28, 101). Nach DUBRUNFAUT (A. ch. III, 18, 201) sollte Erwärmung das Drehungsvermögen des Rohrzuckers etwas beeinflussen, und zwar zwischen 0 bis 80° es für jeden Grad C. um 0,000 232° vermindern, während ANDREWS (S. ind. 34, 497) als Grösse der Veränderung zwischen 0 bis 40°, und bei $p = 14$ bis 25, für 1° C. nur 0,000 171°, und als allgemeine Formel $\alpha_D^t = \alpha_D^{20} - 0{,}000\,114\,(t - 20)$ fand. MITSCHERLICH, BRRTHELOT, ARNDTSEN (A. ch. III, 54, 408), TUCHSCHMID (J. pr. II, 2, 245; Z. 20, 649), HESSE (A. 176, 97), WACHTEL (Ö. 7, 42), JOSSE (Bl. Ass. 11, 261), und insbesondere SEYFFART (a. a. O.), konnten eine Einwirkung der Temperatur überhaupt nicht wahrnehmen; Letzterer fand z. B. für eine Lösung mit $p = 20$, die Drehungen für alle

sieben Spectrallinien bei $t = 65^0$ genau ebenso gross wie bei $t = 15^0$. WILEY (Z. 49, 431 und 50, 823; Ö. 28, 200) leitete aus seinen Beobachtungen $\alpha_D^4 = +66{,}653$, $\alpha_D^{17} = +66{,}547$, und $\alpha_D^{40} = +66{,}304^0$ ab, und fand als mittlere Coëfficienten für 1° C. zwischen 4 und 40° C. 0,009 694, zwischen 4 und 17,5° C. 0,007 85, und zwischen 17,5 und 40° C. 0,0108, also veränderliche Werthe, die überdies auch noch innerhalb dieser Intervalle keine constanten Differenzen zeigten; seine Zahlen mussten jedoch nothwendiger Weise ungenau ausfallen, da er sie nur auf indirectem Wege, unter Umrechnungen verschiedener Art ermittelte, und sich eines Polarimeters mit doppelter Quarzkeil-Compensation bediente, auf dessen mangelhafte Eignung noch weiter unten zurückzukommen sein wird. Diese Umstände hob daher mit Recht WIECHMANN hervor (Z. 49, 266), wenn er aber im Verlaufe seiner eigenen Arbeiten dahin kam, den Einfluss der Temperatur ganz zu leugnen, oder ihn innerhalb der Grenzen von 21 bis 33° C. wenigstens als praktisch unbedeutsam zu bezeichnen (Z. 50, 902; 51, 283), so befand er sich hierin nach SCHÖNROCK im Irrthum (Z. 50, 434; 51, 106 und 285). Die älteren Angaben sind nämlich, aus vielen auch von WIECHMANN kritisch beleuchteten Gründen, zwar sämmtlich ungenau, principiell aber richtig; vermeidet man sorgfältig alle Fehlerquellen, unter denen besonders die Verdunstung von Wasser aus den Zuckerlösungen eine früher stark unterschätzte Rolle spielt, so gilt für eine, annähernd das Normalgewicht Zucker enthaltende Lösung mit $c = 26$ bei $t = 10$ bis 32° die Gleichung:

$$\alpha_t^D = \alpha_{20}^D - \alpha_{20}^D \; 0{,}000217 \; (t - 20),$$

in der der Coëfficient 0,000 217 auf $\pm$ 0,000 009 genau ist. Die Normallösung zeigt also, in Folge der Abnahme der specifischen Drehung, für je 1° C. Temperatur-Steigerung, eine Verminderung der Drehung um 0,022° VENTZKE, und stellt man sie z. B. bei 20° her, polarisirt aber bei t^0 in einem Apparate der Temperatur t^0, so hat man (insolange sich t nicht allzu weit von 20° entfernt) die Ablesung um 0,065 $(t - 20^0)$ zu vergrössern oder zu verkleinern, was also auch für die Praxis nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Weitere Untersuchungen SCHÖNROCK's (Z. 53, 650) erwiesen, dass sich innerhalb der Grenzen $t = 9$ bis 31° der Drehungswinkel der Normallösung linear mit t verändert; benutzt man ein Glasrohr vom Ausdehnungs-Coëfficienten $\beta = 0{,}000008$, so be-

trägt $\alpha_D^{20} = \alpha_D^t + \alpha_D^t\, 0{,}000461\, (t - 20)$, und wenn man eine bei 20° hergestellte Normallösung bei t^0 polarisirt, so hat man den abgelesenen Graden VENTZKE 0,061 $(t - 20)$ hinzuzufügen, um den wirklichen Hundertpunkt des Saccharimeters bei 20° zu erhalten. Dieser Werth ist also gleichfalls für die Praxis nicht mehr zu vernachlässigen; dagegen braucht man die Veränderlichkeit des Temperatur-Coëfficienten mit der Wellenlänge praktisch nicht zu berücksichtigen, da die Differenzen für $\mu\mu = 589{,}3$ (gelbe Natrium-Linie), 546,1 (gelbgrüne Quecksilber-Linie), und 435,9 (blaue Quecksilber-Linie) äusserst geringfügige sind.

Die Coëfficienten 0,00045 von MASCART und BÉNARD (A. ch. VII, 17, 125; Z. 49, 558) und 0,00037 von PELLAT (S. ind. 56, 198; Z. 51, 826) sind nach SCHÖNROCK ungenau (Z. 51, 815), was PELLAT im Wesentlichen auch zugiebt (Z. 52, 1). Aehnliches dürfte für die Coëfficienten gelten, die sich aus Beobachtungen von WILCOX ableiten, der für $c = 6{,}25$, bei 0°, 25°, und 90° $\alpha_D = +67{,}60$, $+66{,}99$, und $+65{,}59°$ fand (C. 1902, 181).

Durch die Einwirkung des Stromes eines RUHMKORFF'schen Elektromagneten soll die Rotation des Zuckers erhöht werden (JEGOROFF, B. 3, 990); Näheres über den Verlauf dieser Erscheinung ist jedoch nicht bekannt.

RÖNTGEN-Strahlen verändern das specifische Drehungsvermögen nach WIECHMANN nicht, oder doch nicht merklich (S. C. 28, 364).

Wird auf eine Zuckerlösung der Concentration c ein Druck ausgeübt, so steigt die für die Längeneinheit der Beobachtungsröhre gemessene Drehung α um $\Delta\alpha$, und für eine Druckzunahme von 100 Atmosphären findet man, für $c = 9{,}47$, 18,70, und 27,84, $\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = 0{,}00268$, 0,00252, und 0,00270, also annähernd constant (SIERTSEMA, Z. Ph. 17, 180); die nach TAMMANN's Binnendruck-Theorie (Z. Ph. 14, 433) berechneten Zahlen stimmen mit den angegebenen nicht überein.

Den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Höhe der Drehung untersuchte TOLLENS (B. 13, 2287; Z. 31, 136); für eine zehnprocentige Lösung betrug α_D^{20}:

in Wasser . . . . +66,667°
in 1 Thl. Wasser +3 Thln. Alkohol. . . . . +66,827°
in 1 Thl. Wasser +3 Thln. Methylalkohol . . +68,628°
in 1 Thl. Wasser +3 Thln. Aceton . . . . . +67,396°
in Wasser + Isopropylalkohol etwas weniger als +66,667°.

Isopropylalkohol vermindert also die Rotation ein wenig, Aceton und Methylalkohol erhöhen sie merklich; letzteres fand auch GUNNING (Bl. B. 4, 318; N. Z. 21, 339); jedenfalls handelt es sich hierbei um eine sogenannte Massenwirkung, indem die Structur der activen Molecüle durch die Gegenwart der inactiven in irgend welcher Weise verändert wird (PRIBRAM, B. 22, 6). In alkoholischer Lösung, nach CLAASSEN (Z. 40, 392; D. Z. 15, 395) besonders in sehr alkoholreicher (80 Proc. und mehr), ist die Drehung des Zuckers etwas grösser als in wässeriger, doch sind die Differenzen so gering (0,1 bis 0,15°), dass sie innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegen; möglicherweise beruhen sie zumeist nur auf einer, namentlich in der Wärme schwer zu vermeidenden, geringen Schichtenbildung im Polarisationsrohre, denn JODIN (A. 166, 69), OUDEMANS (A. 168, 69), HESSE (A. 176, 97), SICKEL (Z. 27, 787; 29, 692), SCHEIBLER (Z. 29, 258), PETERMANN (N. Z. 19, 192), und SEYFFART (N. Z. 3, 9; Z. 40, 855) beobachteten bei der Untersuchung verdünnterer Lösungen solche Unterschiede überhaupt nicht. Auch in Glycerinlösungen zeigt der Zucker, nach SEYFFART, genau die nämliche Rotation wie in wässerigen.

In Aldehyd-haltiger Lösung steigt das Drehungsvermögen bedeutend, z. B. bei Zusatz von 10 g Aldehyd zu einer zehnprocentigen Lösung um 6,4° (POTTEVIN, Z. Ph. 32, 404).

Für Lösungen von $c = 6{,}25$ in Allyl-, Amyl-, und Isopropyl-Amin fand WILCOX (C. 1902b, 1035) $\alpha_D^{25} = +74{,}9°$, $+75{,}7°$, und $+73{,}7°$, und zwar stieg α_D mit fallender Concentration nicht unerheblich.

Lösungen von Rohrzucker in reinem Pyridin zeigen ebenfalls eine erhöhte Rotation (WILCOX, C. 1902, 181; Z. Ph. 41, 382), und zwar beträgt für $c = 1$, 2, 4, und 6,25, $\alpha_D^{25} = +86{,}7$, $+85{,}9$, $+84{,}7$ und $+83{,}6°$; die Lösung mit $c = 6{,}25$ zeigt

bei:	—10°	0°	10°	25°	45°	65°	85°	105°
spec. Gewicht:	1,0310	1,0248	1,0150	1,0005	0,9811	0,9619	0,9420	0,9220
α_D:	88,7	87,3	85,6	83,6	82,0	83,3	78,5	77,0.

Versetzt man aber wässerige Zuckerlösungen mit etwas Pyridin, so nimmt die Rotation, wie schon HERZFELD wahrnahm (Z. 37, 889), ein wenig ab, und beim Verdünnen der reinen Pyridinlösung von $c = 6{,}25$ mit 10 bezw. 25 Proc. gleich concentrirter wässeriger Lösung fällt sie nach WILCOX um 7 bezw. 10,4 Proc.

Ueber die Beeinflussung des Drehungsvermögens des Zuckers durch die Gegenwart anderer, optisch-inactiver Substanzen, liegen eine ziemlich grosse Anzahl von Untersuchungen vor.

Schwefelsäure scheint die Rotation etwas zu erhöhen; Hesse (A. 176, 97) erhielt in einer Lösung von einem Molecül Zucker und einem Molecül Schwefelsäure in 100 ccm Wasser, wobei selbstverständlich jede Zersetzung sorgfältig vermieden war, bei $c = 6$ und $t = 15^0$, $\alpha_D = +66{,}67^0$.

Dass die Alkalien und deren Carbonate, sowie der Aetzkalk die Drehung des Zuckers vermindern, fanden bereits Dubrunfaut (C. r. 33, 500) und Michaelis (Z. 1, 487); dem Baryt und Strontian sprach Dubrunfaut irrthümlicherweise eine analoge Wirkung ab. Genauere Zahlen stellten jedoch erst Bodenbender (Z. 15, 167) für die Erdalkalien, und Sostmann (Z. 16, 172) für die Alkalien fest.

Mit Bezug auf saccharimetrische Bestimmungen war als Menge des Zuckers, deren Drehung durch einen Theil Kalk aufgehoben wird, angegeben worden: 0,47 Theile von Mauméne, 0,64 von Jodin (Z. 14, 367), 0,79 von Dubrunfaut (a. a. O.), 1,22 von Stammer (Z. 11, 477), 1,25 von Michaelis (a. a. O.), und 1,120 von Bodenbender (Z. 15, 167). Die Verschiedenheit dieser Zahlen ist nach Pellet (Bl. 28, 250) in der Nichtberücksichtigung der Concentration begründet, denn in Zucker-Lösungen mit $c = 5{,}4$ bezw. $c = 17{,}3$ hebt 1 g Aetzkalk die Drehung von 0,7 bezw. 1,0 g Zusatz auf, und nach Müntz (Z. 26, 737) hat man für reine Zuckerlösung:

bei $c = 10$, mit 0,409 g = 0,25 Mol. Kalk, $\alpha_D = +64{,}9^0$
„ $c = 10$, „ 0,818 g = 0,50 „ „ $\alpha_D = +61{,}3^0$
„ $c = 10$, „ 1,637 g = 1,00 „ „ $\alpha_D = +56{,}9^0$
„ $c = 10$, „ 3,274 g = 2,00 „ „ $\alpha_D = +51{,}8^0$.

Ein Theil Strontian hebt, nach Bodenbender, die Drehung von 0,597 Theilen Zucker, ein Theil Baryt die von 0,426 Theilen Zucker auf; Pellet fand, dass in Zuckerlösungen mit $c = 5{,}4$ bezw. $c = 17{,}3$ der Zusatz von 1 g Baryumoxyd die Rotation von 0,190 bis 0,430 g Zucker verdeckt.

Für die Alkalien und deren Carbonate ermittelte Sostmann (a. a. O.) Folgendes:

	bei $c = 20$ bis 25	bei $c = 10$	bei $c = 5$
1 Theil Aetznatron verdeckt Theile Zucker	1,217	0,907	0,450
1 „ Aetzkali „ „ „	0,918	0,650	0,426
1 „ Soda „ „ „	0,254	0,093	—
1 „ Pottasche „ „ „	0,185	0,143	—

Nach PELLET hebt in Zuckerlösungen von $c = 5,4$ bezw. $c = 17,3$ der Zusatz von

1 g Aetzkali die Drehung	von	0,170	bezw.	0,500 g	Zucker auf
1 g Aetznatron die „	„	0,140	„	0,450 g	„ „
1 g Soda „ „	„	0,040	„	0,132 g	„ „
1 g Pottasche „ „	„	0,044	„	0,065 g	„ „

Für Zuckerlösungen mit $p = 10$ und $p = 20$ beträgt die specifische Drehung nach MÜNTZ (Z. 26, 736): bei Zusatz von 2,5 g wasserfreier Soda auf 100 ccm + 65,2 und 65,3°; bei Zusatz von 5 g + 63,8 und 63,7°; bei Zusatz von 10 g + 62,1 und 62,6°; bei Zusatz von 15 g + 60,4 und 59,8°; bei Zusatz von 20 g + 58,5 und 58,1°. HESSE (A. 176, 97) fand, dass eine Lösung, die auf ein Molecül Zucker ein Molecül Natriumoxyd (Na_2O) enthielt, bei $c = 5$ und $t = 15°$ die Drehung $\alpha_D = +66°$ zeigte. Nach THOMSEN (B. 14, 1647) sinkt die Rotation von Lösungen, in denen auf ein Molecül Zucker ein Molecül Natriumhydroxyd ($NaOH$) vorhanden ist, mit steigender Concentration erst rasch, dann langsamer, und zwar für $c = 2,131$ bis 53,77 von $\alpha_D = +63,49°$ bis $\alpha_D = +58,64°$; allgemein hat man

$$\alpha_D = 56,84 + 0,011\,359\, q + 0,000\,399\,54\, q^2,$$

wobei q die Wassermenge in Procenten bedeutet; durch Zusatz von mehr als einem Molecül Natriumhydroxyd auf ein Molecül Zucker wird, wie schon DUBRUNFAUT wahrnahm, die Drehung nicht mehr weiter vermindert. Setzt man der Lösung des Normalgewichtes Zucker zu 100 ccm 3 g Aetzkali zu, so polarisirt sie statt 100° nur mehr + 92,6° (bei $t = 15°$), und erhöht man den Zusatz auf 10 bis 15 g, so sinkt die Drehung (bei 70 bis 75° C.) auf + 86° (ZSCHEYE, Z. 45, 583).

Von Ammoniak und Ammoniumcarbonat heben, nach PELLET, Zusätze von je 1 g, in Zuckerlösungen mit $c = 5,4$ bezw. $c = 17,3$, die Drehung von 0,073 und 0,085, bezw. 0,040 und 0,067 g Zucker auf. In concentrirter Lösung angewandt, erhöht aber das Ammoniak die Rotation des Zuckers (OST, N. Z. 9, 41); löst man reinen Zucker statt in Wasser in je 100 ccm Ammoniakflüssigkeit mit 8, 14, 16, und 24 Proc. Ammoniak, und polarisirt im 200 mm-Rohre, so findet man folgende Ablenkungen:

	$p = 26,048$	$p = 13,204$	$p = 2,6049$	$p = 0,52096$
bei 8 Proc. Ammoniak	100,0°	50,0°	10,0°	2,0°
„ 14 „ „	100,0°	50,0°	10,0°	2,0°
„ 16 „ „	100,7°	50,5°	10,1°	2,0°
„ 24 „ „	102,3°	50,8°	10,1°	2,1°

Für $c = 10$ in 25procentigem Ammoniak beobachtete WILCOX (C. 1902b, 1035) $\alpha_D^{25} = +69{,}1^0$.

Neutralisirt man die freie Alkalien oder Aetzkalk enthaltenden Zuckerlösungen mit Essigsäure, so wird die ursprüngliche Drehung sehr annähernd wieder hergestellt (DUBRUNFAUT; VENTZKE, Z. 6, 317; DESOR, Ö. 8, 934); die Neutralisation mittelst Kohlensäure genügt bei Gegenwart freier Alkalien nicht (MICHAELIS, Z. 1, 487), weil die Carbonate die Rotation des Zuckers gleichfalls vermindern, wenn auch in geringerem Grade. Das Nämliche gilt nach ZSCHEYE (a. a. O.) auch für die Neutralisation mit Salzsäure, Salpetersäure, schwefliger Säure, und Schwefelsäure, während sich Phosphorsäure der Essigsäure analog verhält.

In alkoholischen Lösungen tritt die Wirkung der freien Alkalien und ihrer Carbonate schon bei kleineren Zusätzen, und bei schwächerer Concentration, merklich hervor (HERLES, Z. B. 14, 427).

Die Acetate und Citrate der Alkalien schwächen nach SACHS und BARBIERI (S. B. 12, 143) das Drehungsvermögen des Zuckers, Zusatz freier Essigsäure hebt aber diesen Einfluss wieder auf (PELLET und PASQUIER, J. fabr. 18, 33; SACHS, Z. 34, 1017). DEGENER stellte diese Beobachtungen als völlig irrthümlich hin (Z. 36, 555), HERLES (Z. B. 14, 344) dagegen nahm ebenfalls in Gegenwart von Acetaten eine Abnahme der Polarisation wahr, wenngleich eine viel geringere, als die durch äquivalente Mengen freier Basen verursachte, und nach ZSCHEYE (Z. 45, 583) ist es gleichfalls gewiss, dass nicht zu geringe Zusätze von Acetaten, Butyraten, Valerianaten, und Citraten der Alkalien die Rotation des Zuckers merklich verringern.

Die Sulfate und Phosphate der Alkalien und des Magnesiums setzen die Rotation des Zuckers ebenfalls herab, dagegen wirken die des Aluminiums nach LEY nicht ein (Z. Ph. 30, 208); in Lösungen mit $c = 5{,}4$ und $c = 17{,}3$ verdeckt z. B. 1 g Natriumphosphat die Drehung von 0,016 bezw. 0,036 g Zucker (PELLET, Bl. 28, 250; MOTTEN, Ö. 7, 180). Die Nitrate des Kaliums und Natriums sollen nach GRAVIER (Bl. Ass. 10, 351), selbst wenn man 50 Theile auf 100 Theile Zucker zusetzt, die Polarisation nicht verändern, und zwar weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung; HERLES fand hingegen (Z. B. 14, 344), dass eine Verminderung eintritt, die mit der Menge des Salzes und der

Concentration der Lösung zunimmt, so dass z. B. eine Lösung von 26,048 g Zucker in 100 ccm, bei Zugabe von 3,6, 6,1, 12,2, und 18,2 ccm Normal-Natriumnitratlösung, statt + 100° nur 99,88, 99,84, 99,73 und 99,62° ergiebt.

Eine erhebliche Verminderung der Rotation des Zuckers erfolgt nach KENRICK (Am. 24, 928) in Lösungen, die gleichzeitig Magnesiumsulfat und Weinsäure enthalten, während jede dieser Substanzen für sich nur unbedeutenden Einfluss ausübt; nach WOHL ist indessen die Vermuthung nicht unberechtigt, dass es sich hierbei um eine Beeinflussung des Drehungsvermögens der Weinsäure durch das Magnesiumsulfat handle.

Borsäure, diborsaure und parawolframsaure Salze zeigen in verdünnten Lösungen keinerlei Einwirkung (KLEIN, C. r. 99, 144; LAMBERT, C. r. 108, 1016), in höherer Concentration angewandt wirkt aber der Borax stark Drehungs-vermindernd (MÜNTZ, J. fabr. 17, 25; Z. 26, 735); setzt man je 100 ccm Zuckerlösung von 5, 10, und 20 Proc. steigende Mengen von wasserfreiem Borax zu, so ergeben sich nachstehende specifische Rotationen:

g Borax	$p = 5°$	$p = 10°$	$p = 20°$
0,5	—	65,9	—
1	64,7	65,0	—
2	62,7	63,5	—
3	62,1	62,5	64,2
4	—	61,6	—
5	60,8	61,1	63,0
7	—	—	62,2
7,5	—	60,5	—

Bleiessig bringt in wässeriger Lösung, selbst bei Zusatz von 25 g auf 100 ccm, oder von einem Volumen auf ein Volum Zuckerlösung, keine Veränderung der Rotation hervor (MÜNTZ, a. a. O.; WEISBERG, S. B. 16, 407; SVOBODA, Z. 46, 107; GRÖGER, Ö. 30, 429), und auch beim gleichzeitigen Zusatze kleiner Mengen Bleiessig und Alaun erfolgt keine solche, während grosse Mengen, und namentlich Alaun im Ueberschusse, allerdings eine Verminderung veranlassen (KOHLRAUSCH, Ö. 2, 310; NEUMANN, Z. B. 21, 23). Das Drehungsvermögen herabsetzend wirkt dagegen Bleiessig, und zwar schon bei relativ geringer Menge, in alkoho-

lischer Lösung, namentlich in concentrirter und an Alkohol reicher (HERMANN und TOLLENS, Z. 35, 480); die Annahme von PELLET (S. B. 16, 229; 17, 323), dass der Bleiessig hierbei allein durch seine Alkalität wirke, ist irrig, wie schon sein Verhalten in wässeriger Lösung, sowie die analogen Eigenschaften des neutralen (sauer reagirenden) Bleiacetates zeigen, vielmehr handelt es sich um die Entstehung gewisser Mengen Bleisaccharat (s. dieses), das in Alkohol unlöslich ist (WEISBERG, S. B. 16, 162 und 407). Dass Zucker-Lösungen, namentlich alkoholische, die freie Alkalien, Alkali-Chloride und -Nitrate, und dergl. Salze enthalten, auf Zusatz von Bleiessig einen merklichen Rückgang der Polarisation zeigen, erklärt sich zum Theil durch die, in Gegenwart von Alkalien besonders leicht erfolgende Ausfällung von Zucker in Form von Bleisaccharat, zum Theil aber durch die Umsetzung des Bleiessigs mit jenen Salzen, wobei Alkaliacetate in Lösung gehen, und die Drehung des Zuckers herabdrücken (WEISBERG, a. a. O.; PELLET, J. fabr. 30, 22; GRAVIER, Bl. Ass. 10, 351; HERLES, Z. B. 14, 344 und 427; GRÖGER, a. a. O.).

Die Wirkung des Chlornatriums und des Natriumsulfates untersuchte MÜNTZ (Z. 26, 376), und fand die Abnahme der Drehung annähernd proportional der Menge des anwesenden Salzes, und die Grösse der Rotation des Zuckers in einer Salzlösung von constanter Zusammensetzung so gut wie unabhängig vom Verhältnisse zwischen Zucker und Salz; je 100 ccm Zuckerlösung von 5, 10, und 20 Proc., mit steigenden Mengen Chlornatrium versetzt, zeigten z. B. folgende specifische Drehungen:

g Chlornatrium	$p = 5$	$p = 10$	$p = 20$
2,5	—	66,7	67,7
5	66,1	66,2	66,3
10	65,3	65,3	65,6
25	63,8	63,7	61,0
25	—	62,8	—

Aus einigen Versuchen von BODENBENDER und STEFFENS (Z. 31, 808) erhellt ebenfalls der Einfluss der Concentration auf die Verminderung des Drehungsvermögens durch eine Anzahl von Salzen:

	Zucker	Salz	Wasser	Polarisation	Differenz
Chlorkalium . .	5	1	94	4,987	0,013
	10	2	88	9,856	0,144
	20	4	76	19,869	0,131
Chlornatrium . .	5	1	94	4,969	0,131
	10	2	88	9,853	0,147
	20	4	76	19,586	0,414
Chlorbaryum . .	5	1	94	4,952	0,048
	10	2	88	9,944	0,056
	20	4	76	19,402	0,598
Magnesiumsulfat.	5	1	94	4,995	0,005
	10	2	88	9,890	0,109
	20	4	76	19,880	0,120
Natriumphosphat	5	1	94	4,958	0.042
	10	2	88	9,933	0,067
	20	4	76	19,689	0,311
Kaliumcarbonat .	5	1	94	4,927	0,073
	10	2	88	9,730	0,270
	20	4	76	19,300	0,700
Natriumcarbonat	5	1	94	4,910	0,090
	10	2	88	9,711	0,289
	20	4	76	19,173	0,827
Natriumcarbonat	5	0,5	94,5	4,955	0,045
	10	1,0	89,0	9,815	0,185
	20	2,0	78,0	19,598	0,402
Natriumcarbonat	5	0,25	94,75	4,931	0,069
	10	0,50	89,50	9,846	0,154
	20	1,00	79,00	19,726	0,274

In umfassender Weise erforschte dieses Problem FARNSTEINER (B. 23, 3570; Z. 41, 168), und zwar zunächst für die Gruppe der Alkali- und Erdalkali-Chloride. Ergiebt ein Theil Zucker nebst zehn Theilen Wasser und einem Theile Salz die Drehung α_1, und ein Theil Zucker nebst zehn Theilen Wasser, ohne Salzzusatz, die Drehung α_2, so ist $\alpha_2 - \alpha_1 = D_s$ die Depression durch s Theile Salz, und $M_s . D_s$ die moleculare Depression, wenn M_s das Moleculargewicht des Salzes bezeichnet. Für Lösungen, die Zucker und Wasser in constantem Verhältnisse (1:8,643), daneben aber steigende Mengen Salze enthalten, findet man bei 17,5°:

	$\alpha_D^{17,5}$			
	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
Auf 1 Theil Zucker 1 Theil Salz .	66,27	65,72	65,32	65,20
„ 1 „ „ 2 Theile „ .	66,10	65.90	64,20	63,87
„ 1 „ „ 3 „ „ .	—	64,20	63,40	62,57
„ 1 „ „ 4 „ „ .	—	63,70	—	61.43
	D_s			
Auf 1 Theil Zucker 1 Theil Salz .	0,47	1,02	1,42	1,54
„ 1 „ „ 2 Theile „ .	0,64	1,84	2,54	2,87
„ 1 „ „ 3 „ „ .	—	2,54	3,34	4,17
„ 1 „ „ 4 „ „ .	—	3,04	—	5,31
	$M_s . D_s$			
Auf 1 Theil Zucker 1 Theil Salz .	95	161	158	145
„ 1 „ „ 2 Theile „ .	133	291	282	270
„ 1 „ „ 3 „ „ .	—	401	371	392
„ 1 „ „ 4 „ „ .	—	480	—	499

Die Depressionen für gleiche Salzmengen sind also um so grösser, je geringer das Moleculargewicht des Salzes ist, so dass man sehr annähernd $M_s . D_s =$ Const., und die Depression umgekehrt proportional dem Moleculargewichte setzen kann. Diese Regelmässigkeit gilt auch für verschiedene Concentrationen der Zuckerlösungen; in folgender Tafel bedeutet A die Gewichtstheile Wasser auf einen Gewichtstheil Zucker, B die specifische Rotation α_D des Zuckers in den salzfreien Lösungen, C die Gewichtstheile Salz auf einen Gewichtstheil Zucker, D die Rotation α_D der salzhaltigen Lösung, E die Depression für die laut Spalte C vorhandenen Salzmengen, F die auf einen Gewichtstheil jedes Salzes berechnete Depression, und G die Molecular-Depression:

A	B	C	D	E	F	G
3	66,60	1,030 $BaCl_2$	65,95	0,65	0,63	131
		1,096 $SrCl_2$	64,12	2,48	2,27	358
		0,996 $CaCl_2$	63,52	3,08	3,12	346
		1,230 $MgCl_2$	62,17	4,43	3,60	342
4	66,65	1.030 $BaCl_2$	66,02	0,63	1,61	127
		1,096 $SrCl_2$	64,58	2,07	1,89	298
		0,996 $CaCl_2$	63 97	2,68	2,69	299
		1,320 $MgCl_2$	63,05	3,60	2,93	278

A	B	C	D	E	F	G
5	66,67	1,030 $BaCl_2$	66,10	0,57	0,55	114
		1,096 $SrCl_2$	65,10	1,67	1,52	240
		0,996 $CaCl_2$	64,42	2,25	2,27	252
		1,230 $MgCl_2$	63,70	2,97	2,41	237
6	66,70	1,030 $BaCl_2$	66,15	0,55	0,53	110
		1,096 $SrCl_2$	65,25	1,45	1,32	208
		0,996 $CaCl_2$	64,85	1,85	1,86	207
		1,230 $MgCl_2$	64,22	2,48	2,02	192
10	66,75	1,030 $BaCl_2$	65,35	0,40	0,39	81
		1,096 $SrCl_2$	65,85	0,90	0,82	129
		1,230 $MgCl_2$	65,30	1,45	1,18	112

Für die Chloride des Kaliums, des Natriums, und auch des Lithiums ergeben sich ganz analoge Resultate. Für Lösungen mit dem constanten Verhältnisse Zucker : Wasser = 1 : 8,643 findet man bei 17,5°:

	$\alpha_D^{17,5}$		*Ds*		*Ds . Ms*	
	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl
Auf 1 Thl. Zucker 1 Thl. Salz . .	65,50	65,08	1,24	1,66	92	97
„ 1 „ „ 2 „ „ . .	64,52	63,72	2,22	3,02	165	176
„ 1 „ „ 3 „ „ . .	63,60	62,40	3,14	4,34	234	253

und für verschiedene Concentrationen der Zuckerlösung (Bezeichnung wie oben):

A	B	C	D	E	F	G
3	66,60	1,083 KCl	63,55	3,05	2,82	210
		1,004 NaCl	62,47	4,13	4,12	241
		1,008 LiCl	61,57	5,13	4,98	211
5	66,65	1,083 KCl	64,55	2,10	1,94	144
		1,004 NaCl	63,80	2,85	2,48	165
		1,008 LiCl	63,18	3,47	3,44	146

Diese Beziehungen bestehen jedoch nur für die Chloride der nämlichen, nicht auch für die der verschiedenen Gruppen unter einander, denn ausser von der Grösse, ist die Depression jedenfalls auch von der chemischen Natur des Salzmolecüles abhängig.

Untersucht man die specifische Drehung des Zuckers in Salzlösungen, bei denen das Verhältniss von Salz zu Wasser constant ist, so findet man (der Angabe von MÜNTZ entsprechend) innerhalb weiter Grenzen α_D unabhängig von der Menge des Zuckers, und zwar gleichgültig welches der oben erwähnten Salze man anwendet. So z. B. zeigte ein Theil Zucker, in 0,987 bezw. 18,677 Theilen 8,82 procentiger Chlormagnesiumlösung gelöst, $\alpha_D = 64,89$ bezw. 65,30°; desgleichen ein Theil Zucker, in 0,935 bezw. 29,418 Theilen 31,79 procentiger Chlormagnesiumlösung gelöst, $\alpha_D = 61,56$, bezw. 61,25°.

Die Verminderung der Drehung des Zuckers durch die genannten Chloride ist aber keine, den letzteren allgemein und unbedingt zukommende Eigenschaft; so z. B. bewirkt, nach FARNSTEINER, steigender Zusatz von Chlorcalcium zu einer gegebenen Zuckerlösung, von einer gewissen Grenze an wieder beträchtliche Erhöhung der Rotation, während die specifischen Gewichte in stetiger Weise zunehmen. Für eine Lösung von einem Theile Zucker in 8,643 Theilen Wasser betrug z. B. die specifische Drehung bei Zusatz von

0,955	Thln. Chlorcalcium	65,41
1,719	„ „	64,50
2,753	„ „	63,50
2,998	„ „	63,41
3,646	„ „	63,23
4,195	„ „	63,45
5,356	„ „	65,66
5,676	„ „	66,35
5,987	„ „	67,88

Die Beeinflussung der Rotation des Zuckers durch optischinactive Substanzen, und selbst durch einfach constituirte Salze, ist also ein unerwartet verwickeltes Problem, und zur Zeit noch keiner allgemeinen Lösung fähig; weder die Einflüsse der Concentration und des Binnendruckes gestatten, die eintretenden Veränderungen ihren Beträgen nach voraus zu berechnen (SIERTSEMA, Z. Ph. 24, 554), noch jene der z. B. von ZUEW (C. Z. 12, 266) vorausgesetzten Entstehung von Saccharaten und deren Doppelverbinduugen, noch jene des Dissociationszustandes (KOWALSKI, C. 1901, 984).

TOMARTSCHENKO (Dissert. 1901), der die Versuche FARNSTEINER's zu wiederholen und zu erweitern versuchte, kam jedoch in letzterer Hinsicht zu theilweise anderen Ergebnissen, und

glaubt daher den Schlussfolgerungen des genannten Forschers widersprechen zu sollen. Für Lösungen, die in 100 ccm 10 g Zucker nebst etwa 20 g Halogensalzen enthielten, so dass das Verhältniss zwischen Zucker und Salzen so gut wie constant war, ergab sich:

Zusatz	g	$\alpha_D^{17,5}$	Theile Salz auf 1 Thl. Zucker	Depression	Depression für 1 Thl. Salz
$LiCl$	18,8988	61,65	1,8898	5,00	2,64
$NaCl$	18,6706	62,51	1,8670	4,14	2,22
KCl	18,7333	63,62	1,8733	3,03	1,62
NH_4Cl	20	64,45	2	3,20	1,60
$LiBr$	20	62,21	2	4,44	2,22
$NaBr$	20	63,06	2	3,58	1,79
KBr	20	63,72	2	2,92	1,46
NH_4J	20	62,68	2	3,97	1,98
NaJ	20	63,45	2	3,20	1,60
KJ	20	64,04	2	2,61	1,30

Die Depression war also (vom Salmiak abgesehen) desto grösser, ein je geringeres Moleculargewicht das Salz besass. Es wurden ferner 8,55 g, also $^1/_{40}$ Mol Rohrzucker, in Lösungen, die $^1/_2$, $^1/_4$, und $^1/_{10}$ Mol verschiedener Salze enthielten, zu 100 ccm gelöst, so dass das Verhältniss zwischen Zucker und Wasser fast constant, die Salz-Concentration aber eine wechselnde war. Hierbei fand sich:

Zusatz	$^1/_2$ Mol		$^1/_4$ Mol		$^1/_{10}$ Mol	
	g	$\alpha_D^{17,5}$	g	$\alpha_D^{17,5}$	g	$\alpha_D^{17,5}$
$LiCl$	2,0002	65,16	1,0005	65,38	0,4012	65,86
$NaCl$	2,7670	65,20	1,3835	65,35	0,5534	65,94
KCl	3,5263	65,28	1,7600	65,44	0,7040	66,02
$LiBr$	4,0994	65,37	2,1049	65,70	0,8027	66,10
$NaBr$	4,8489	65,46	2,4290	65,74	0,9688	66,12
KBr	5,1692	65,58	2,8066	65,85	1,1214	66,10
NH_4J	7,1400	65,50	3,4400	65,76	1,1370	66,18
NaJ	7,1950	65,61	3,5670	65,80	1,4260	66,20
KJ	—	65,56	3,9260	65,88	1,5704	66,27

Zusatz	$^1/_2$ Mol		$^1/_4$ Mol		$^1/_{10}$ Mol	
	Theile Salz auf 1 Thl. Wasser	Depression	Theile Salz auf 1 Thl. Wasser	Depression	Theile Salz auf 1 Thl. Wasser	Depression
LiCl	0,2351	1,49	0,1176	1,27	0,0469	0,79
NaCl	0,3236	1,45	0,1618	1,30	0,0647	0,71
KCl	0,4124	1,37	0,2058	1,21	0,0823	0,63
LiBr	0,4794	1.28	0,2513	1,95	0,0959	0,55
NaBr	0,5761	1,19	0,2040	1,91	0,1133	0,53
KBr	0,6525	1,07	0,3294	1,80	0,1312	0,55
NH_4J	0,8350	1,15	0,4020	1,89	0,1600	0,47
NaJ	0,8415	1,04	0,4172	1,85	0,1660	0,41
KJ	0,9145	1,09	0,4590	1,77	0,1839	0,38

Der Betrag der Depression steigt und fällt also je nach der Concentration des Salzes, zwischen seiner Grösse und jener des Moleculargewichtes ist aber nur ein gewisser allgemeiner Zusammenhang, keineswegs aber (gemäss FARNSTEINER) Proportionalität ersichtlich. Was die Dissociation anbelangt, so ist diese für Lösungen mit $^1/_2$ Mol. LiCl, NaCl, KCl, KJ, KBr nach ARRHENIUS (Z. Ph. 1, 636) 0,75, 0,82, 0,86, 0,92, 0,92, während die Depressionen 1,49, 1,45, 1,37, 1,09, 1,07 betragen. Bei einem gegebenen Salze scheint also die Depression mit fallender Dissociation anzusteigen, und für verschiedene Salze mit sinkender Dissociirbarkeit.

Der Einfluss optisch-activer Substanzen auf die Rotation der Saccharose ist, ausser an einigen Zuckerarten (s. unten), an mehreren ätherischen Oelen geprüft, die aber keinerlei Veränderung der Drehung erkennen liessen (BECK, C. 1901b, 675).

Die moleculare magnetische Drehung des Rohrzuckers fand PERKIN (S. 81, 177) 12,586; ihre erste Beobachtung rührt von FARADAY her (1846).

Doppelbrechung zeigt der Rohrzucker in Lösung nicht (KUNDT, P. II, 13, 110). Die Brechungsquotienten wässeriger Zuckerlösungen bei $t = 22{,}26^0$ und $p = 10$, 20, 30, bestimmte OBERMAYER (W. 61, 797; Z. 21, 25) für die sieben FRAUNHOFER-schen Linien B bis H_1:

	Proc. Zucker 0	10	20	30		Proc. Zucker 0	10	20	30
B	1,33032	1,34495	1,36085	1,37800	F	1,33699	1,35185	1,36798	1,38538
C	1,33102	1,34568	1,36160	1,37878	G	1,34050	1,35541	1,37167	1,38923
D	1,33282	1,36354	1,36354	1,38680	H_1	1,34339	1,35846	1,37486	1,39251
E	1,33503	1,34989	1,36594	1,38327					

STROHMER (Ö. 12, 925; 13, 185) stellte folgende Tabelle über die Beziehungen zwischen dem gewichtsprocentischen Zuckergehalte (A), dem specifischen Gewichte bei 17,5° gegen Wasser von 17,5° (B), und den unter Anwendung gemischten Lichtes ermittelten Brechungsexponenten n_D bei 17,5° (C), für reine wässerige Lösungen auf:

A	B	C	A	B	C
1	1,0040	1,3355	30	1,1295	1,3765
5	1,0200	1,3407	35	1,1540	1,3845
10	1,0404	1,3474	40	1,1794	1,3928
15	1,0614	1,3542	45	1,2057	1,4015
20	1,0832	1,3614	50	1,2329	1,4105
25	1,1059	1,3688			

Allgemein hat man: $C = 1{,}006\,98 + 0{,}327\,17\ B$, oder, da

$$B = \frac{100\,D}{D\,(100 - A) + A}$$

(worin D die Dichte des Zuckers bei 17,5° = 1,580 468 bedeutet),

$$C = 1{,}006\,98 + \frac{32{,}717}{D\,(100 - A) + A}.$$

Eine Zuckerlösung vom specifischen Gewichte 1,1059 zeigt bei 17,5° C. $n_D = 1{,}3688$, bei 21,2° C. $n_D = 1{,}3681$, so dass also für 1° C. der Brechungsexponent nur um etwa 0,0002 zu- oder abnimmt.

Werthe, die aus nicht näher bekannten Gründen bedeutend von jenen STROHMER's abweichen, gab MATTHIESSEN an (Dissert. 1898). Nach ihm betragen für Lösungen vom Procentgehalte p, bei $t = 19°$, die Brechungsindices n für die Spectrallinien $Li\,\alpha$ bis g (H_δ):

	Procentgehalt							
	0	10	20	30	40	50	60	70
$Li\,\alpha$ . .	1,330 97	1,345 41	1,361 67	1,379 05	1,397 74	1,418 09	1,440 03	1,463 46
C . . .	1,331 30	1,345 74	1,362 01	1,379 45	1,398 12	1,428 54	1,440 39	1,463 89
D . . .	1,333 18	1,347 75	1,363 85	1,381 37	1,400 16	1,420 50	1,442 50	1,466 11
F . . .	1,337 26	1,351 92	1,368 29	1,385 97	1,404 90	1,425 70	1,447 77	1,471 51
g (H_δ) .	1,340 42	1,355 31	1,371 87	1,389 62	1,408 76	1,429 40	1,451 80	1,475 68

Für je ± 1° C. ist bei allen Wellenlängen fast constant $\frac{\Delta n}{\Delta t} = 0{,}0001 + 0{,}000\,001\,37\ p$, während sich aus OBERMAYER's An-

gaben $\frac{\Delta n}{\Delta t} = 0{,}000\,083 + 0{,}000\,002\,41\ p$ berechnen würde. Will man n als Function von p ausdrücken, so hat man, bei 19°, für obige fünf Linien

$$dn\,Li/dp = 0{,}001\,387\,67 + 0{,}000\,014\,332\ p$$
$$dn\,C/dp = 0{,}001\,391\,83 + 0{,}000\,014\,210\ p$$
$$dn\,D/dp = 0{,}001\,390\,60 + 0{,}000\,014\,380\ p$$
$$dn\,F/dp = 0{,}001\,405\,50 + 0{,}000\,014\,544\ p$$
$$dn\,g/dp = 0{,}001\,423\,67 + 0{,}000\,014\,422\ p,$$

und allgemein ist $\frac{dn}{dp} = 0{,}001\,397\,5 + 0{,}000\,014\,5\ p$; bei steigender Temperatur nehmen die Werthe etwas ab. Für weisses Licht ergeben sich hiernach bei 19° als Indices n_D, für $p = 60$, 70, 80, 90, und 100: 1,442 50, 1,465 76, 0,490 45, 1,516 58, und 1,544 15. Als Ausdruck für n als Function der Dichte d der Lösung findet MATTHIESSEN $n = a + bd + cd^2$, und die Constanten für die genannten fünf Linien betragen:

	a	b	c
Li	0,992 74	0,312 287	0,025 946
C	0,986 01	0,312 423	0,023 867
D	0,990 90	0,315 462	0,026 816
F	0,991 62	0,318 252	0,027 390
g	0,987 98	0,324 529	0,027 918

Wiederum zu anderen Zahlen führen, aus gleichfalls noch unaufgeklärten Ursachen, die Beobachtungen von STOLLE (Z. 51, 469); seiner Tabelle, deren Bezeichnungen die nämlichen sind, wie die bei der Glykose, Fruktose, und Galaktose benutzten, sind folgende Werthe entnommen:

Conc.	Spec. Gew. 17,5/4°	Exp. D	Q	Spec. Brech.-Verm.
0,9979	1,002 41	1,334 65	0,001 55	0,206 12
4,0073	1,014 06	1,338 89	0,001 46	0,206 15
12,0052	1,044 84	1,350 44	0,001 44	0,206 17
17,9385	1,067 36	1,358 91	0,001 43	0,206 21
25,0120	1,094 20	1,368 91	0,001 43	0,206 17
35,0219	1,131 94	1,383 06	0,001 42	0,206 10
45,8381	1,172 46	1,398 73	0,001 43	0,206 19
55,0266	1,206 51	1,411 50	0,001 42	0,206 02

Bezeichnet man mit v das Volum einer Zuckerlösung, die ein Gramm-Molecül Zucker enthält, mit Δn die Differenz der Brechungsquotienten dieser Lösung und des reinen Wassers, und mit $v \Delta n$ die moleculare Brechungsänderung, so ist für $v = 16, 52, 384$, und 709, $100 . v \Delta n = 4{,}93, 4{,}99, 4{,}97$, und $5{,}03$, d. h. man kann diese Grösse als constant betrachten (HALLWACHS, P. II, 47, 380; 53, 1 und 14); auf weitere Arbeiten von HALLWACHS über die sogenannte, auch bei Rohrzucker etwas veränderliche Aequivalent-Refraction muss verwiesen werden (Z. Ph. 13, 575; P. II, 68, 1). Auch nach KANONNIKOFF ist das specifische, sowie das moleculare Brechungsvermögen von der Concentration der Lösung und von der Natur des Lösungsmittels unabhängig, und kann daher für jede Substanz aus den Eigenschaften ihrer Lösungen abgeleitet werden; für Zucker ist es 119,93, und in der That ergeben verschiedene Lösungen fast übereinstimmend:

Proc. Zucker . . .	8,70	11,48	15,00	20,30
$\frac{na - 1}{d}$	0,3509	0,3541	0,3500	0,3493
$\frac{P . na - 1}{d}$ . . .	120,00	120,17	119,70	119,40,

also die nämliche Zahl (B. 16, 950 und 3047; N. Z. 10, 215; J. pr. II, 31, 348 und 356).

Zwischen den Veränderungen des Brechungsvermögens und der beim Auflösen des Zuckers in Wasser stattfindenden Contraction scheint, soweit dies die beobachteten sehr kleinen Differenzen zu beurtheilen gestatten, die von PULFRICH (Z. Ph. 4, 561) aufgestellte Beziehung zu gelten:

$$\frac{N - Nv}{N} = \alpha \cdot \frac{D - Dv}{D},$$

wobei D und N die beobachteten, Dv und Nv die berechneten Werthe für Dichte und Brechung bedeuten, und α eine Constante ist (BUCHKREMER, Z. Ph. 6, 164 und 180).

Die Grössen des Drehungswinkels α und des Brechungswinkels φ im Minimum der Ablenkung sind, für die gleiche Lichtart, nach KANONNIKOFF durch die Gleichung $\alpha = A . \varphi + B$ verbunden, und die Contanten A und B stehen zu α in der Beziehung $\alpha = 5{,}6\,A = 0{,}238\,B$; der Quotient

$$\frac{B}{A} = \frac{\frac{\alpha}{0{,}238}}{\frac{\alpha}{5{,}6}} = \frac{5{,}600}{0{,}238} = 23{,}50$$

ist von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig und für alle Zuckerarten der nämliche, verändert sich aber mit der Beschaffenheit des Lösungsmittels. Aus A und B kann man daher α_D berechnen, ohne die Concentration der untersuchten Lösungen zu beachten, und findet für Zucker $\alpha_D = +64,17^0$, welcher Werth mit jenem von TOLLENS, SCHMITZ, NASINI und VILLAVECCHIA bestens übereinstimmt (Z. Ph. 4, 482 und 6, 88; B. 23, R. 318; C. 91, 5). Nach PANORMOFF (C. 1903b, 1233) ist aber dieses Zusammenstimmen nicht allgemein beweisend, und die gegebene Ableitung nur in gewissen Einzelfällen annähernd richtig.

Das specifische Dispersionsvermögen, d. h. das Verhältniss der zweiten Constante B der bekannten Gleichung CAUCHY's zur Dichte der Zuckerlösung, beträgt nach BARBIER und ROUX (C. r. 110, 457) 0,340.

Ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigen Zuckerlösungen nicht (SORET, C. r. 97, 314; SPRING, C. 97b, 9); nach HARTLEY (N. 54, 270) sind sie für violette und ultraviolette Strahlen ausserordentlich durchlässig. Fluorescenz ist nicht vorhanden, aber die manchen Farbstoffen eigene wird nicht selten durch Zuckerzusatz ausserordentlich begünstigt (SCHMIDT, P. II, 58, 103).

Trübt man Zuckerlösungen durch Zugabe von etwas alkoholischer Colophoniumlösung, und durchleuchtet sie mit einem Bündel polarisirter Lichtstrahlen, so erhält man auf dessen Mantel im monochromatischen Lichte dunkle, im weissen Lichte farbige, sehr charakteristische Spiralen (UMOW, Z. Ph. 30, 715).

3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Verhalten beim Erhitzen; optisch neutraler Zucker. Nach BERTHELOT und nach MOTTEN (Ö. 7, 179) wird Zucker beim Erwärmen auf 100 bis 110° selbst binnen 136 Stunden nicht verändert. Nach MAUMENÉ soll schon bei Anwesenheit geringer Spuren Wasser Zersetzung, unter Bildung eines caramelartigen Körpers, $C_7H_4O_2$ (?), eintreten, und zugleich, in Folge Absorption von Sauerstoff, eine Gewichtszunahme bemerklich werden; HERZFELD fand jedoch diese Angaben nicht zutreffend (Z. 43, 136 und 141), und wies nach, dass auch durch Eintrocknen von Zuckerlösungen dargestellter Zucker ohne jede Veränderung 56 Stunden lang an der Luft weiter getrocknet werden kann.

SCHÖNROCK beobachtete (Z. 50, 426), dass im Trocken-

schranke bei 100 bis 105° getrockneter Zucker, ohne irgend welche Färbung oder sonstige Veränderung zu zeigen, ein bis um 0,5 Proc. geringeres specifisches Drehungsvermögen aufweise als über Chlorcalcium in der Luftleere getrockneter; die Ursache dieser auffälligen Erscheinung ist unbekannt.

Der Schmelzpunkt des Zuckers liegt, wie schon oben erwähnt, nach BERZELIUS (P. I, 47, 321) bei 160°, nach PÉLIGOT (A. ch. III, 67, 113) bei 180°. Erhitzt man Zucker möglichst rasch auf 160°, und erhält ihn nach dem Schmelzen noch kurze Zeit genau bei dieser Temperatur, so zerfällt er, ohne Gewichtsverlust, nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5,$$

in Traubenzucker und Lävulosan (GÉLIS, A. ch. III, 57, 234); dass BERZELIUS aus einer solchen Schmelze keinen krystallisirten Rohrzucker mehr zurückgewinnen konnte, ist daher leicht verständlich, und DEGENER's einschlägige Hypothesen (D. Z. 21, 1817) entbehren der Unterlage.

Beim langsamen Erhitzen auf 160° schmilzt der Zucker unzersetzt zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem amorphen Glase erstarrt, das nach einiger Zeit wieder krystallinisch und undurchsichtig wird (BRACONNOT, A. ch. II, 16, 427; TAMMANN, Z. Ph. 25, 477); zieht man aber die geschmolzene Masse bei 38°, während sie noch zähe ist, zu Fäden aus, so werden diese spontan krystallinisch, und die Temperatur steigt bis 80° (DUMAS; GRAHAM; ERDMANN, Z. 5, 501). In ähnlicher Weise entsteht aus einer, bei 140° concentrirten Zuckerlösung, bei langsamem Erkalten amorpher, glasiger Zucker; rührt man aber die Masse um, so tritt, unter starker Erhitzung, Verdampfung des Wassers ein, und man erhält ein krystallinisches Pulver (WEITZ, Ö. 8, 405).

Nach MITSCHERLICH giebt chemisch reiner, vollkommen trockener, auf das Vorsichtigste geschmolzener Zucker schon unterhalb 160° reinen amorphen Zucker, der sich Monate lang unverändert glasig erhält und an feuchter Luft zerfliesst; erhitzt man bis 160°, so erfolgt meist schon Färbung und geringe Zersetzung, so dass kein einheitliches Product mehr zu erwarten ist. Stellt man hingegen die Schmelze (wie meist bei der Bonbonfabrikation) so dar, dass man Zucker nebst etwas Wasser im Chlorzinkbade allmählich bis 154° erhitzt, so erstarrt sie zu einer glasigen Masse, die etwas Wasser eingeschlossen enthält, und

dieses löst nach und nach den amorphen Zucker auf und scheidet ihn krystallinisch wieder aus, bis schliesslich die ganze Masse auf's Neue krystallinische Structur angenommen hat.

Nach WIECHMANN (Chz. 22, 659; Ö. 28, 96) spielen bei der Krystallisation des amorphen Zuckers aber auch Krystallkeime eine Rolle, die desto zahlreicher erhalten bleiben, bei je niedrigerer Temperatur das Schmelzen geschieht, und deren Einfluss besonders durch Licht begünstigt zu werden scheint (Z. Ph. 20, 628), während ihn die Gegenwart von Invertzucker herabmindert, es sei denn, dass zugleich auch minimale Mengen (0,0001 Proc.) alkalischer Salze vorhanden sind (Kalk, Soda u. s. w.); im letzteren Falle tritt, selbst wenn die Schmelze bei 176° dargestellt wurde, also einige Procente Invertzucker enthält, etwa vom zehnten Tage an, im Licht und im Dunkel, von einzelnen Punkten strahlenförmig ausgehend, völlige Krystallisation ein (S. C. 28, 647; Z. 46, 952); die Vermuthung OSTWALD's (Z. Ph. 22, 633), dass bei mangelndem Zusatze von Alkali die Krystallisation deshalb ausbleibe, weil der Invertzucker sie hindere, kann also nicht zutreffend sein.

Der amorphe Zucker löst sich in Wasser und Alkohol weit leichter als der krystallisirte, und zwar nach WIEDEMANN und LÜDECKING (P. II, 25, 145) unter positiver Wärmetönung; über den Verlauf des Lösungsvorganges, gemäss WOLFF's Beobachtungen (Z. 37, 918), ist schon weiter oben berichtet worden. Nach MITSCHERLICH ist amorpher Zucker auch reichlich löslich in absolutem Alkohol, und scheidet sich aus dieser heiss gesättigten Lösung auch wieder amorph ab; den elektrischen Strom leitet er nach FARADAY nicht; über die Viscosität machte TAMMANN einige Angaben (Z. Ph. 28, 17), über die Beeinflussung der Enantiomorphie flüssiger Krystalle LEHMANN (Kryst. 36, 278), und die Capillaritäts-Constante bei der Schmelztemperatur fand QUINCKE $a^2 = 8{,}53$ qmm, und $a = 2{,}92$ mm (P. I, 135, 621; 138, 141). Als specifisches Gewicht des geschmolzenen Zuckers ermittelten: TOLLENS (B. 10, 1413) 1,52749, BIOT 1,5092, GRAHAM 1,5090, BRIX 1,5078 und PLATO (Z. 50, 892) für die bei 160° bereitete Schmelze bei $\frac{15^0}{15^0}$: 1,5090, bei $\frac{15^0}{4^0}$: 1,5077, bei $\frac{146^0}{15^0}$: 1,4680, und bei $\frac{146^0}{4^0}$: 1,4667; aus letzteren, natürlich unsicheren Werthen ergäbe sich für eine Erwärmung um t^0 die Ausdehnung $= 0{,}0035\,t$, also etwa dreimal grösser als die des krystallisirten

Zuckers. Die specifische Wärme des geschmolzenen Zuckers beträgt nach KOPP 0,342 (A. Spl. 3, 122).

Während krystallisirter Zucker auf das polarisirte Licht keinerlei Einwirkung ausübt, besitzt der durch vorsichtiges, nicht allzulanges Erhitzen dargestellte amorphe Zucker, wie BIOT fand (Mém. 13, 118), auch in festem Zustande, in Platten gegossen, Rechtsdrehung, und zwar ist diese desto grösser, je vollkommener es gelingt, den Eintritt von Zersetzungen zu vermeiden. Für die feste Masse ist nach BIOT (a. a. O.) $\alpha_j = +42{,}45^0$, nach TOLLENS (B. 10, 1413) $\alpha_D = +46{,}909^0$, während bei längerem Schmelzen nur mehr $\alpha_D = +35$ bis $+38^0$ nach GÉLIS, und $\alpha_D = +26{,}67^0$ nach HESSE (A. 192, 161) gefunden wird. Für die wässerige Lösung der nämlichen Masse beobachtete BIOT bei $p = 50$ $\alpha_j = +42{,}45$ bis $+44{,}34^0$, TOLLENS bei $p = 10$ $\alpha_D = +48{,}001^0$, und HESSE bei $p = 15$ $\alpha^{15}_D = +45{,}81^0$. Diese Uebereinstimmung der Drehungen des festen und des gelösten amorphen Zuckers betrachtet WULFF (Z. 37, 918) als eine Hauptstütze seiner Ansicht, dass der Rohrzucker in wässeriger Lösung überhaupt nur im amorphen Zustande vorhanden sei.

Lässt man klaren, aber tief roth gefärbten Zucker wieder allmählich krystallinisch werden, so hellt sich mit fortschreitender Trübung seine Farbe auf, und wird zuletzt milchweiss mit einem ganz geringen gelblichen Scheine; eine solche Abschwächung der Färbung tritt übrigens bei trüben Körpern häufig ein (RETGERS, Z. Ph. 12, 589).

Erhitzt man Zucker (100 Theile) mit etwas Wasser (fünf Theilen) langsam auf 150°, und lässt dann allmählich abkühlen, so erhält man ein durchscheinendes, von kleinen Krystallen durchsetztes Glas; bei rascher Abkühlung entsteht eine fast ungefärbte, von zahllosen kleinen Sprüngen durchsetzte Masse vom specifischen Gewichte 1,666, die etwas Invertzucker enthält. Erhitzt man diese langsam auf 100°, so wird sie anfangs durchsichtig, dann aber plötzlich wieder undurchsichtig, wobei die Temperatur um 6 bis 10° steigt; diese Masse, einmal erkaltet, ist noch bei 126° fest, und wird nicht mehr durchsichtig. Erwärmt man aber das anfangs erwähnte Glas längere Zeit auf 160°, so verschwindet, ungefähr von 130° an, nach und nach die Rotation, und man erhält schliesslich einen farblosen, optisch inactiven Zucker, der bis 50 Proc. der angewandten Zuckermenge beträgt, FEHLING-sche Lösung kräftig reducirt, aber keinerlei Drehungsvermögen besitzt (MORIN, C. r. 86, 1033). Dieser wurde bereits von BERZE-

LIUS und MITSCHERLICH (J. pharm. III, 4, 216) durch langsames Erhitzen von Zucker mit wenig Wasser auf 165° dargestellt (s. weiter unten), zeigte auch während der quantitativ verlaufenden Vergährung keinerlei Rotation, und entsteht nach MAUMENÉ's, von anderen Chemikern nicht bestätigt gefundenen Versuchen (C. r. 59, 1008; Bl. 36, 652), auch beim anhaltenden Kochen einer Lösung von gleichen Theilen Zucker und Silbernitrat (s. weiter unten). MAUMENÉ erhielt ihn hierbei in Gestalt eines dicken, weissen, optisch inactiven Syrupes, der FEHLING'sche Lösung nicht direct, sondern erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren reducirte (J. fabr. 28, 48; Z. 38, 57); HERZFELD hingegen, der seine Gegenwart unter den sog. Ueberhitzungsproducten des Zuckers annimmt, schreibt ihm ein unmittelbares starkes Reductionsvermögen zu (Z. 38, 570; 40, 266). Nach LEPLAY endlich (Bl. Ass. 3, 166) zeigt der optisch inactive Zucker an sich kein Reductionsvermögen, erleidet aber langsam schon durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme, und besonders in Gegenwart starker Alkalien, eine mehr oder minder tiefgehende Zersetzung, als deren Producte, neben hochpolarisirenden, nicht näher untersuchten Substanzen, zwei weitere Zuckerarten auftreten, deren eine unmittelbar, die andere aber erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren reducirt. Dieser optisch neutrale Zucker soll häufig in Rübenzucker-Melassen vorhanden sein, und in deren Lösung zurückbleiben, wenn man diese mit Bleiessig klärt, und dann den Zucker genau als Baryumsaccharat (s. weiter unten) ausfällt; durch überschüssiges Barythydrat wird er aber selbst mit niedergeschlagen. LEPLAY glaubt durch diese Mittheilung über das Vorkommen des inactiven Zuckers und seiner Zersetzungsproducte die Widersprüche über die Natur, und namentlich über das Reductionsvermögen dieses Körpers aufgeklärt zu haben; leider sind aber seine Angaben oder mindestens seine Schlussfolgerungen so ungenau und unzureichend, dass sie vielmehr selbst erst der Aufklärung bedürfen.

MÜNTZ (C. r. 82, 210; 88, 150) beobachtete reichliche Mengen optisch inactiven Zuckers in getrocknetem Zuckerrohre, und die Manna der Musa superba soll, wie HOOPER angiebt (Chz. 14, R. 343), sogar zu 82,3 Proc. aus ihm bestehen. Unterwirft man, nach MÜNTZ und AUBIN (A. ch. V, 10, 553), die Lösung des optisch inactiven Zuckers einer theilweisen Vergährung, so tritt, entgegen MITSCHERLICH, bald ein gewisses Drehungsvermögen hervor, und ebenso wird die wässerige, inactive Lösung des Zuckers

auf Zusatz von Borax oder Natriumsulfat rechtsdrehend, auf Zusatz von Soda linksdrehend. Durch Reduction mittelst Natriumamalgam wurde gewöhnlicher, optisch activer Mannit erhalten; eine Zerlegung des Zuckers in Traubenzucker und Fruktose gelang jedoch nicht. MÜNTZ und AUBIN sind deshalb geneigt anzunehmen, dass der Rohrzucker zunächst, z. B. wenn er nur mit der geringen Menge Wasser, die nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

zur Inversion erforderlich ist, auf 150 bis 160° erhitzt wird, zwar 1 Mol. Wasser aufnimmt, jedoch noch nicht in seine beiden Bestandtheile zerfällt, sondern zunächst in eine hypothetische, labile, wenig beständige Zwischenform übergeht; die Bindung könnten dabei die Carbonyle

$$\overset{|}{\underset{|}{C}}=O \qquad \overset{|}{\underset{|}{O}}=C$$

der Aldehyd- bezw. Keton-Gruppe vermitteln, etwa nach dem Schema

$$\overset{|}{\underset{|}{C}}\!\!\begin{array}{c}\diagup O-O \diagdown\\ \hline\end{array}\!\!\overset{|}{\underset{|}{C}},$$

und für das Vorhandensein dieser Bindung oder einer ähnlichen, z. B. der von RAYMAN und SULZ (Z. Ph. 21, 484) angegebenen (s. unten), spräche auch die Beobachtung GUIGNET's (C. r. 109, 528), dass ammoniakalische Kupfersulfatlösung nicht, wie beim Traubenzucker, eine Fällung bewirkt, letzterer also noch nicht in freiem Zustande gegenwärtig sein kann. JESSER, der optisch inactiven Zucker durch Erhitzen von 100 Theilen Rohrzucker mit fünf Theilen Wasser auf 130 bis 150° (im Oelbade, unter Rückflusskühlung) darstellte, fand ebenfalls, dass er ammoniakalische Kupferlösung gar nicht, und OST'sche nur schwach reducire (Ö. 26, 828), FEHLING'sche Lösung dagegen erheblich; durch Kochen mit verdünntem Alkali liefert er nicht-reducirende Säuren von weit (etwa zwei Drittel) geringerer Acidität als Invertzucker unter gleichen Verhältnissen, und diese Säuren ergeben, mit überschüssigen Mineralsäuren erwärmt, zum Theil neutral reagirende Stoffe.

Nach HORSIN-DÉON (J. fabr. 20, 37; Z. 29, 970) ist das Auftreten des optisch inactiven Zuckers lediglich davon abhängig, dass dem Rohrzucker nicht mehr Wasser geboten wird, als er zur Aufnahme eines Molecüles bedarf; dieser Bedingung lässt sich aber nicht nur durch Erhitzen des Zuckers mit Wasser, sondern

auch auf andere Weise Genüge leisten. Bringt man z. B. in kochenden absoluten Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, 100 g Zucker und 5,263 g Wasser, so tritt rasch Inversion ein, und der neu gebildete Zucker besitzt keine Drehung. Verdampft man die genau neutralisirte alkoholische Lösung möglichst rasch im Vacuum, so erhält man eine farblose Masse, die, in Wasser gelöst, keine Rotation zeigt, dagegen FEHLING'sche Lösung kräftig reducirt, und mit dem durch Schmelzen von Rohrzucker gewonnenen Producte vollkommen identisch ist; da HORSIN-DÉON irrthümlicher Weise annimmt, dass der Traubenzucker in absolut alkoholischen Lösungen andauernd die Drehung der Birotation zeige (nach DUBRUNFAUT +106°), während die Drehung der Fruktose auch in alkoholischen Lösungen —106° betrage, glaubt er hiernach die optische Inactivität dieses Zuckers genügend erklärt zu haben.

BORNTRAEGER ist der Ansicht (Z. ang. 1889, 539), dass der optisch inactive Zucker HORSIN-DÉON's keine besondere Zuckerart, sondern nichts Anderes als wasserfreier Invertzucker sei, bei dessen Auflösung in Wasser die Birotation der d-Glykose die Linksdrehung der Fruktose beinahe aufhebe, während späterhin diese Wirkung allmählich verschwinde. Dies erscheint jedoch nicht zutreffend; einen optisch fast inactiven (ganz schwach rechtsdrehenden) Zucker erhielt nämlich WOHL (B. 23, 2088) bei einstündigem Schmelzen von höchst concentrirter 92,6 procentiger Rohrzuckerlösung mit 0,01 Proc. (0,0001 Theilen) Salzsäure bei 105 bis 110°, als gelbliche, bonbonähnliche, stark hygroskopische Masse, während bei minder hoher Concentration Producte entstanden, die noch in unverkennbarem Grade die dem unveränderten Fruchtzucker zukommende Linksdrehung hervortreten liessen. WOHL betrachtet daher den optisch-inactiven Zucker im Wesentlichen als ein Gemenge von Glykose und Lävulosin (dem Condensationsproducte der Fruktose), und da letzteres beim Kochen mit Säuren in verdünnter Lösung im Wesentlichen Fruktose zurück ergiebt, so muss offenbar der optisch-inactive Zucker bei gleicher Behandlung gewöhnlichen Invertzucker liefern. Bei höherer Temperatur (160°) bringt schon 0,0001 Proc. Salzsäure die nämliche Umbildung des Rohrzuckers hervor, wie die erwähnten 0,01 Proc. bei 105 oder 110°.

Schon 1859 beobachtete MICHAELIS beim Aufbewahren schwach feuchten Zuckers die anfängliche Entstehung eines optisch-inactiven Zuckers, der dann durch weitere Wasseraufnahme in

Invertzucker überging (Z. 9, 12). Die Richtigkeit dieser Angabe, mit der zum Theil auch neuere Beobachtungen KOYDL's (Ö. 29, 396) und Angaben von WASILIEFF (Z. 53, 1156) übereinstimmen, wird durch Wahrnehmungen von HORSIN-DÉON völlig bestätigt (a. a. O.); wird nämlich der optisch-inactive Zucker mit Wasser gekocht, in Wasser diffundirt, oder auch nur längere Zeit in Wasser stehen gelassen, so geht er, im ersten Falle rasch, in den beiden letzteren allmählich, in gewöhnlichen Invertzucker über, der die dieser Zuckerart zukommende Rotation, und das normale Reductionsvermögen gegen Kupferlösung besitzt; umgekehrt wird, durch Fällen einer Lösung von Invertzucker in starkem Alkohol mit Aether, ein weisser Niederschlag erhalten, der FEHLING'sche Lösung ebenso wie Invertzucker reducirt, aber optisch-inactiv ist, und durch Kochen mit Wasser wieder in Invertzucker zurückverwandelt werden kann.

Ueber das Auftreten eines optisch inactiven Zuckers in den Producten der Colonialzucker-Fabrikation haben MÜNTZ (C. r. 82, 517; Z. 26, 402), GIRARD und LABORDE (C. r. 82, 214; Z. 26, 399), MORIN (C. r. 85, 802; Z. 28, 355), GUNNING (Z. 25, 369 und 467; 27, 895), HALSE (Z. 28, 735), GAYON (C. r. 87, 407; Z. 28, 907) und mehrere andere Forscher einen lange andauernden Streit geführt, dessen Ergebnisse LIPPMANN 1882 dahin zusammenfasste, dass ein solcher Zucker allerdings existire, dass aber die Bedingungen, unter denen er sich bilde, eine Constanz seiner Eigenschaften von vornherein unwahrscheinlich machten; da nämlich der sog. „optisch inactive“ Zucker nichts weiter als in Zersetzung befindlicher Rohrzucker sei, so lasse sich voraussehen, dass er aus wechselnden Mengen von wahrem inactivem Zucker, von Invertzucker, und von Zwischenproducten dieser beiden Zuckerarten bestehen werde, welche letzteren, je nach der seit Beginn der Zersetzung verstrichenen Zeit, verschiedene Drehung besitzen müssen. Es sei daher leicht erklärlich, dass die Eigenschaften, und besonders die Rotation des sog. „inactiven Zuckers“ fast von jedem Untersuchenden anders befunden worden seien, dass dagegen GUNNING (a. a. O.) und MEISSL (Z. 29, 1034) in vielen Fällen seine Identität mit gewöhnlichem Invertzucker (nach optischem Verhalten und Reductionsvermögen) direct nachweisen konnten, sowie dass HORSIN-DÉON (a. a. O.) den „inactiven Zucker“ aller von ihm geprüften Colonialzucker, mittelst Dialyse durch Pergamentpapier in gewöhnlichen Invertzucker umzuwandeln vermochte.

Die seither bekannt gewordenen Untersuchungen haben die

Richtigkeit dieser Anschauung durchaus bestätigt. Zunächst wies WINTER nach (Z. 38, 787 und 784), dass das völlig reife Zuckerrohr und seine Blätter Fruktose und Invertzucker nicht oder doch kaum enthalten, sondern so gut wie ausschliesslich nur Traubenzucker, und zwar optisch activen. Der in den Colonialzuckern vorhandene reducirende Zucker ist daher, wie sich namentlich auch aus der Entstehung von Mannit bei der Vergährung durch den Mannit-Bacillus ergiebt (GAYON und DUBOURG, Chz. 25, R. 248), ein Gemisch von Traubenzucker und Invertzucker, und letzterer kann nur bei der Fabrikation, beim Lagern, und beim Transportiren des (zumeist sauer reagirenden) Rohrzuckers, aus diesem entstanden sein (WINTER, a. a. O.; MEHNE, Z. 38, 755). Da nun der Invertzucker selbst, DEGENER's Beobachtungen zufolge (Z. 36, 345), je nach der Temperatur, der er ausgesetzt war, und je nach der Concentration, in der er schliesslich verbleibt, mehr oder minder grosse Links- bezw. Rechtsdrehung, ja zuweilen sogar beinahe gar keine Drehung zeigen kann, da ferner, worauf schon DUBRUNFAUT hinwies, sein Gehalt an Fruktose, in Folge der leichteren Zerstörbarkeit dieses Zuckers, sehr wandelbar ist, so kann es nicht Wunder nehmen, wenn auch das Drehungsvermögen des reducirenden Zuckers selbst innerhalb ausserordentlich weiter Grenzen schwankt. Ein Verhältniss seiner einzelnen Bestandtheile, das wirklich vollkommene optische Inactivität bedingt, ist also zwar möglich, und kommt auch vor, wiewohl nur sehr selten (MEHNE, a. a. O.; PELLET, Bl. Ass. 16, 187; TERVOOREN, D. Z. 28, 1290); in der Regel aber ist eine bald geringe, bald bedeutende Rechts- oder Linksdrehung vorhanden, und oft ist auch ein Gemenge gleicher Theile d-Glykose und d-Fruktose, also wirklicher Invertzucker zugegen, der sich nur deshalb nicht glatt als solcher vom Rohrzucker abscheiden lässt, weil das anzuwendende Lösungsmittel, Alkohol, die Fruktose weit leichter löst als den Traubenzucker (HERZFELD, Z. 35, 967). Auch GÉRAED und DURIN (Bl. Ass. 8, 616) fanden in zahlreichen Fällen den als „optisch inactiv“ angesehenen Zucker in Wirklichkeit optisch activ, und mit Invertzucker übereinstimmend; entgegen LEPLAY's Angaben bleibt seine Rotation, bei der Einwirkung verdünnter Säuren unter den Bedingungen des CLERGET'schen Inversionsverfahrens, weder gleich Null, noch wird sie in irgend anderer Weise abgeändert, als jene des Invertzuckers selbst. SAILLARD hat eingewendet (Bl. Ass. 10, 972), dass die Identität des reducirenden Zuckers mit Invertzucker sich erst im Laufe

der Zeit ergebe, dass aber anfangs ein optisch inactives Gemisch von Traubenzucker und Fruktose vorhanden sei, und zwar soll nach HORSIN-DÉON (Bl. Ass. 8, 654) die Ursache der Inactivität in einem durch die saure Reaction der Lösungen, sowie durch gewisse chemische und physikalische Einflüsse veranlassten, sehr langsamen Rückgange der Birotation des Traubenzuckers liegen. Diese Angaben widersprechen aber völlig den sehr genauen Untersuchungen von PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 16, R. 280), aus denen vielmehr, in Uebereinstimmung mit älteren Befunden von ICERY (1865), und mit neueren von PELLET (Bl. Ass. 16, 1146), hervorgeht, dass die Drehung des reducirenden Zuckers jener des wahren Invertzuckers desto näher kommt, je jünger und frischer die Producte der Rohrzuckerfabrikation sind; erst mit der Zeit wird durch Gährungen, Zersetzungen, und Oxydation ein Theil der Fruktose zerstört, wodurch dann die Linksdrehung abnimmt, und schliesslich ein Gemenge entsteht, das, je nach den Umständen, bald mehr, bald weniger rechts oder links, in seltenen Fällen auch fast gar nicht dreht. Es enthielten z. B. 17 Melassen von Colonialzuckern (neben 5,6 bis 43,7 Proc. Rohrzucker) 14,8 bis 39,4 Proc. reducirenden Zucker, der zu 8,2 bis 22,9 Proc. aus Traubenzucker, zu 6,6 bis 16,5 Proc. aus Fruktose bestand, und zwar in den verschiedensten Verhältnissen; die Drehung des reducirenden Zuckers wurde daher auch nicht, wie die des reinen Invertzuckers, bei 88°C. Null, sondern es verblieb merkliche, dem Ueberschusse an Traubenzucker (3,6 bis 5,2 Proc.) entsprechende Rechtsdrehung.

In Producten, die während der Fabrikation mit nicht allzukleinen Mengen Kalk, Alkalien, und vielleicht auch Neutralsalzen behandelt wurden, oder andauernd (besonders in der Wärme) mit ihnen in Berührung blieben, kann ein Theil des Invertzuckers in Mannose, Pseudo-Fruktose, Glutose u. s. f. umgelagert sein, woraus sich, gemäss den schon oben ausführlich erörterten Befunden LOBRY DE BRUYN's und VAN EKENSTEIN's, sowie PRINSEN-GEERLIGS', das geringe Drehungsvermögen solcher Syrupe in manchen Fällen erklären lässt; in anderen liegen hingegen den abnormen Befunden zweifellos Analysenfehler zu Grunde, die nach PELLET u. a. nicht selten durch die in Gegenwart des Invertzuckers und seiner Zersetzungsproducte unzulässige Anwendung von Bleiessig als Klärmittel verursacht wurden (Bl. Ass. 14, 28; 16, 1184).

Trockene Destillation. Wird der Zucker über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so scheinen nach DELBRÜCK und HOFFMANN (Z. ang. 1902, 821) zunächst Kohle und Wasser ab-

gespalten zu werden, die aber schon bei relativ niedriger Temperatur unter Bildung organischer Verbindungen auf einander einwirken (?). Oberhalb 170° tritt, wie zuerst (1778) FONTANA näher feststellte, unter Entwickelung von viel Kohlenoxyd und Ameisensäure, theilweise, und gegen 200° völlige Zersetzung ein, wobei Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aldehyd, Aceton, sog. Metaceton (s. unten), Furol, Acroleïn, und Benzaldehyd überdestilliren (VÖLCKEL, A. 86, 63 und 87, 303; DÖBEREINER, A. 3, 141; REDTENBACHER, A. 47, 148; FRADISS, Bl. Ass. 16, 280), und Caramel, Assamar, und andere ähnliche Stoffe im Rückstande verbleiben. Erhitzt man diesen noch weiter, so erhält man zuletzt eine schwarze, glänzende, sehr schwer verbrennliche Kohle vom specifischen Gewichte 1,81 bis 1,85, die wenig fest, aber so hart ist, dass sie Glas schneidet. Zerreibt man sie, formt das Pulver mit etwas Zuckersyrup zu einem Teige, presst diesen hydraulisch, und erhitzt ihn in einem Porcellanrohre zur Rothgluth, so erhält man einen dichten, in Wasser untersinkenden, die Elektricität gut leitenden Kohlencylinder, der Quarz ritzt; steigert man die Hitze auf 1200°, so greift er selbst Topas an (MONIER, C. r. 78, 6; MIXTER, B. 26, R. 859). Beim Auflösen von Zuckerkohle in geschmolzenem Eisen oder Silber, und beim raschen Erkalten unter hohem Drucke, entsteht nach MARSDEN (A. ch. VII, 8, 466) und MOISSAN (C. r. 116, 218) etwas Diamant, bei weiterer genügend hoher Erhitzung Graphit (MOISSAN, C. r. 119, 976; WARREN, N. 77, 192); es ist bemerkenswerth, dass die Verbrennungswärme der Zuckerkohle die des Diamants, und auch jene des Graphites übertrifft, da sie nach FAVRE und SILBERMANN (A. ch. III, 34, 411) 8039,8 cal., nach SCHWACKHÖFER (F. 23, 464) 7982,0 cal. für 1 g beträgt. Nach MOISSAN ist Zuckerkohle auch ein vortreffliches Ausgangsmaterial zur Darstellung der Carbide (C. r. 124, 716), und nach WARREN (a. a. O.) erhält man, durch Erhitzen von Zucker im geschlossenen Platinrohre auf Rothgluth, neben krystallisirtem Graphit und Wasser auch Acetylen. — Das mit Hülfe reinster Zuckerkohle bestimmte Atomgewicht des Kohlenstoffes ist 12,0029, für Sauerstoff = 16 (VAN DER PLAATS, C. r. 100, 52).

Die Zuckerkohle vermag nach HEMPTINNE (Z. Ph. 27, 431) viel Wasserstoff aufzunehmen, und zwar z. B. bei —78° sechs Mal mehr als bei +15°, hält auch, selbst wenn sie bei sehr hoher Temperatur dargestellt wird, leicht etwas Wasserstoff zurück (FOSTER, N. 65, 152), und zeigt dann eigenthümliche Absorptions-

Erscheinungen, die der ganz reinen Zuckerkohle nicht zukommen (Mixter, C. 93, 1061; B. 26, R. 859). Sie nimmt z. B. bis 27 Proc. Chlor auf, das erst bei 15stündigem Erhitzen auf Weissgluth wieder völlig entweicht, liefert mit Schwefeldampf bei Hellrothgluth Schwefelwasserstoff und eine schwarze, bis 20 Proc. Schwefel enthaltende Masse, die den Schwefel weder beim Kochen mit Kalilauge, noch beim Erhitzen auf Eisenschmelzhitze vollkommen abgiebt, und zersetzt Ammoniak und Stickoxydul unter beträchtlicher Bindung von Stickstoff. Brom und Jod werden nur in kleiner Menge aufgenommen, und nicht dauernd festgehalten. Ob, wie Bone und Cain (N. 70, 264) angaben, beim Erhitzen von reiner Zuckerkohle im Wasserstoffstrome Methan in grösseren Mengen gebildet werde, erscheint noch fraglich, seine Entstehung in kleinen Mengen darf aber für bewiesen gelten (Bone und Jordan, N. 73, 151). Zuckerkohle vermag auch als Sauerstoff-Ueberträger und als Hydroperoxyd-Katalysator zu wirken, jedoch nur in sehr geringem Grade (Loewenhart und Kastle, Am. 29, 397).

Für Röntgenstrahlen ist Zuckerkohle ziemlich durchlässig (Meslans, C. r. 122, 309). Ein guter Elektricitätsleiter scheint sie nur in stark geglühtem Zustande zu sein (Monier, a. a. O.); gewöhnliche Zuckerkohle leitet nämlich nicht (Magnus, P. I, 104, 557), dagegen erhielt schon 1846 State, und bald darauf Bunsen (P. I, 54, 55), durch mehrstündiges Erhitzen eines (nach schwachem Vorglühen) mit Zuckersyrup getränkten Gemisches von zwei Theilen backender Steinkohle und einem Theile Koks auf helle Weissgluth, eine feste, klingende, homogene Kohle, die Elektricität so gut wie ein Metall zu leiten vermochte, und in der Spannungsreihe noch negativer als Platin war.

Völlig trockene Zuckerkohle, für sich oder in Mischung mit völlig trockenem Aetzkalk zur Rothgluth erhitzt, verbrennt nach Dubrunfaut nicht (C. r. 75, 1335), während dies mit Leichtigkeit bei Zutritt von Wasserdampf oder feuchter Luft erfolgt. Dubrunfaut glaubt, dass hierbei die primäre Reaction $C + H_2O = CO + H_2$ sei.

Zum Zwecke der für gewisse analytische Untersuchungen sehr wünschenswerthen leichteren Veraschung alkalischer, und daher nur schwierig und langsam verbrennbarer Zucker, ohne Zusatz der von Scheibler (Z. 14, 188) empfohlenen Schwefelsäure, sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden; Dubrunfaut, Millon und Reiset (C. r. 16, 1190), Krocker (Z. 1, 474), sowie

Rose benutzten Platinmohr, wovon 0,8 bis 1,2 Theile mit einem Theile des Zuckers allmählich auf dunkle Rothgluth erhitzt, und etwa zehn Minuten bei dieser erhalten werden; Stolba (Chz. 12, R. 16) und Kassner (C. 89, 83) ersetzten das Platin durch Silber, Gräger und Müller (A. 111, 124; J. pr. I, 80, 118) durch Eisenoxyd oder Eisenoxydnitrat, Béchamp (C. r. 73, 337) durch Wismuthnitrat, Lucien (Bl. Ass. 6, 356) durch Zinkoxyd. Ferner wandte Grobert (J. fabr. 30, 27) wasserfreie Oxalsäure an, Boyer (Bl. Ass. 7, 336) Benzoësäure, Morpurgo (Chz. 22, 257) Hydroperoxyd, und Lippmann (Z. 34, 647; 40, 322) Vaselinöl vom Sdp. 400°, unter Zuhülfenahme eines mit Sauerstoff angereicherten Luftstromes. Einfacher und sicherer als alle diese Verfahren, die sich zumeist nur wenig bewähren (Wiley und Edson, Chz. 13, R. 259), scheint, unter Anwendung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, das von Alberti und Hempel angegebene zu sein (Z. 41, 745), das auf dem Glühen des Zuckers mit 1 bis 1,5 Theilen reinen Quarzpulvers beruht; die Verwendung des letzteren versuchten übrigens schon vor langer Zeit Dubrunfaut und Durin (Bl. Ass. 10, 223).

Erhitzt man Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlormagnesium, u. s. f. mit überschüssigem Zucker, so wird nach Davies (C. 1903, 916) schon im ersten Stadium der Verbrennung, je nach den Mengenverhältnissen, ein grosser, zwischen 20 bis 90 Proc. schwankender Theil des Chlors ausgetrieben, während die Basis unvermindert zurückbleibt.

Das Caramel des Rohrzuckers, das man durch Schmelzen bei 170 bis 180° oder höchstens 180 bis 190° gewinnt, bei welcher letzteren Temperatur nach Cross und Bevan (N. 70, 117) schon viel Kohlensäure und Aceton entweicht, besteht bei einem Gewichtsverluste des Zuckers von etwa 12 Proc. grösstentheils aus Caramelan $C_{12}H_{18}O_9$, bei einem Verluste von etwa 15 Proc. vorzugsweise aus Caramelen $C_{36}H_{50}O_{25}$, und bei einem Verluste von etwa 20 Proc. fast ganz aus Caramelin (Gélis, A. ch. III, 52, 352); letzteres entspricht nach Völckel der Formel $C_{24}H_{26}O_{13}$, nach Maumené der Formel $C_6H_4O_2$, und ist in Wasser, Alkohol, und Säuren gar nicht, in Alkalien nur wenig löslich.

Das gewöhnliche, eine Mischung dieser Substanzen enthaltende Rohrzuckercaramel, das sich nach Fradiss auch schon beim längeren oder wiederholten Erhitzen sehr concentrirter Rohrzuckerlösung auf 100° zu bilden beginnt (Bl. Ass. 16, 193), löst sich leicht in Wasser, und Lösungen von 0,1 bis 1,0 Proc.

zeigen nach STERN und PRAGER (Z. ang. 1893, 336) bei $t = 15^0$ folgende specifische Gewichte:

0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
1,000 66	1,001 04	1,001 42	1,001 80	1,002 20
0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
1,002 56	1,002 92	1,003 30	1,003 68	1,004 06;

sie liefern, nach VOGEL, ein charakteristisches Absorptionsspectrum, indem, je nach der Concentration, die blaue Seite des Spectrums mehr oder weniger ausgelöscht wird. In Alkohol, besonders in starkem, in Amylalkohol, Aether und Chloroform ist das Caramel unlöslich, leicht löslich jedoch in Methylalkohol von 95 Proc. (MORRIS, Chz. 12, R. 54; FRADISS, Bl. Ass. 16, 280), und kann daher nach FRADISS aus der methylalkoholischen Lösung mittelst Amylalkohol leicht abgeschieden werden, was indessen PELLET nicht zu bestätigen vermochte (S. B. 29, 85). Es reducirt kräftig Kupfer- und Silber-Lösung, und wird durch Baryt zum Theil, durch Bleiessig völlig ausgefällt (FRADISS, a. a. O.); Knochenkohle absorbirt es nicht direct, wohl aber nach der Entfärbung mit Ozon, die leicht in saurer, schwieriger in alkalischer Lösung erfolgt (FRADISS, Bl. Ass. 16, 668). Behandelt man eine kalte Caramellösung mehrere Tage mit Chlor, so nimmt sie allmählich eine helle Farbe an, und geht zuletzt in einen hellgelben Syrup über, der zu einer gelben, hornigen Masse eintrocknet. Diese ist eine Säure der Formel $C_{11}H_{21}ClO_7$, giebt mit Baryumoxyd, Calciumoxyd und Bleioxyd amorphe Salze, und wird durch Silberoxyd wieder in Caramel zurückverwandelt; beim Erwärmen tritt Bräunung, und schon bei 40°, unter Chlorwasserstoff-Entwickelung, Verkohlung ein; versetzt man die Lösung der Säure mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheiden sich weisse Flocken ab, die beim Trocknen zu einer hornartigen Masse zusammensintern (WACHTEL, Ö. 8, 931; SEIBT, Ö. 9, 349).

Versetzt man Caramel mit einer alkoholischen Lösung von Paraldehyd, so bildet sich binnen 24 Stunden in der Kälte ein braungelber, harziger, in absolutem Alkohol unlöslicher, in Wasser löslicher Niederschlag; arbeitet man in sehr verdünnter Lösung, so entsteht eine hellgelbe, sehr langsam absitzende Fällung, und zugleich ein braunrothes Harz, das sich durch Lösen mittelst Aether entfernen lässt. Wie das Caramel selbst, so giebt auch die Paraldehyd-Verbindung auf Zusatz von Phenylhydrazin sofort einen starken, braunen, amorphen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich, in Alkalien aber löslich ist (AMTHOR, F. 24, 30; B. 18,

R. 348). Fügt man zu concentrirter wässeriger Caramellösung Resorcin, und säuert mit Salz- oder Schwefelsäure stark an, so scheiden sich rothe, in Alkohol mit dunkelrother, in Alkalien mit gelbrother Farbe lösliche Flocken ab, die beim Erwärmen dunkelbraun werden; Phloroglucin ruft eine ähnliche, jedoch noch intensivere Färbung hervor (IHL, Chz. 9, 485). Bei der Untersuchung von Producten, die, wie käuflicher Alkohol oder Weinessig, nur Spuren Caramel enthalten, können diese Methoden irre führen (MAGALHAÊS, C. r. 123, 896), oder auch völlig versagen; in solchen Fällen thut man nach GEISLER (Am. 20, 110) sowie CRAMPTON und SIMONS (Am. 21, 335) besser, die Flüssigkeit mit ihrem halben Volum an Walkererde zu schütteln und eine halbe Stunde stehen zu lassen; das Caramel, nicht aber der natürliche Farbstoff, ist dann absorbirt.

Die einzelnen Bestandtheile des Caramels sind nur ungenügend untersucht. Caramelan, das man nach STOLLE (Z. 49, 800; 51, 836; 53, 1147) durch Schmelzen von Zucker bei 180 bis 185°, besser bei nur 170 bis 180° bis zur Gewichtsconstanz erhält, und durch Lösen in heissem Wasser, Vergähren des restlichen Zuckers, Concentriren im Wasserbade, und Trocknen im Vacuum reinigt, ist eine braune, nicht klebrige Masse der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9$ (also $C_{12}H_{22}O_{11} — 2 H_2O$), die bei 134 bis 136° schmilzt, sich leicht in Wasser löst, und in Lösungen von 0,1 bis 1 Proc. bei 20 Proc. nachstehende specifische Gewichte zeigt (STOLLE, Z. 49, 938):

0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
1,000450	1,000105	1,001203	1,001500	1,001860
0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
1,002117	1,002475	1,002955	1,003345	1,003721.

Digerirt man es mit zehn Theilen dreiprocentiger Salzsäure oder mit sechs Theilen dreiprocentiger Schwefelsäure 18 Stunden bei 100°, so erhält man, neben Lävulinsäure und etwa 15 Proc. eines Humusstoffes $C_9H_{11}O_5$, der in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig unlöslich ist, und bei der Oxydation Oxalsäure liefert, eine Hexose, die trotz anscheinender kleiner Unterschiede mit d-Glykose identisch sein dürfte (STOLLE, Z. 51, 836; 53, 1149); mit ammoniakalischem Bleiessig entsteht ein voluminöser gelber Niederschlag $C_{12}H_{16}PbO_9$ (STOLLE, Z. 49, 800). Das Tetracetat ist ein amorphes gelbes Pulver vom Smp. 107°, das sich leicht in heissem Eisessig, nicht aber in Wasser, Alkohol oder Aether löst, das Monobenzoat ist krystallinisch, zersetzt sich ohne zu schmelzen, ist unlöslich in

Alkohol, Aether und Ligroin, aber löslich in Benzol, Eisessig und starker Salzsäure; beide Verbindungen geben charakteristische Absorptions-Spectra (Stolle, Z. 50, 611). Quantitativ kann das Caramelan in wässeriger Lösung, nach vorheriger Abscheidung der Eisensalze, auf 0,05 Proc. genau durch Prüfung des Absorptionsspectrums bestimmt werden, vorausgesetzt, dass nicht noch andere, ähnlich wirkende Stoffe zugegen sind (Stolle, Z. 49, 839). Das Reductionsvermögen ist nur gering, und erweist sich der Concentration genau proportional; arbeitet man nach Herzfeld's Vorschrift, so entsprechen 0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 Proc. Caramel, bei zwei Minuten Kochdauer, 15,0, 37,5, 75,0, 115,5, 150,0 mg Kupfer (Stolle, Z. 53, 1155).

Schiff (B. 4, 908) fand für das Caramelan die um ein Molecül Wasser ärmere Formel $C_{12}H_{16}O_8$. Seine Substanz war unlöslich in Wasser und Alkohol, dagegen löslich in siedendem Anilin; destillirt man den Ueberschuss des letzteren ab und behandelt den Rückstand mit Aether, so erhält man ein Anilid des Caramelans, das nach der Gleichung

$$C_{12}H_{16}O_8 + 3\,C_6H_7N = 3\,H_2O + C_{30}H_{31}N_3O_5$$

entsteht. Es bildet braune Flocken, die sich in heissem Alkohol lösen und nach wiederholtem Ausfällen glasig erstarren, und besitzt basische Eigenschaften; die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung lässt auf Zusatz von Platinchlorid ein amorphes, zimmtfarbenes Doppelsalz, $2\,(C_{30}H_{31}N_3O_5) . H_2PtCl_6$, fallen.

Caramelin, dem er die Formel $C_{24}H_{30}O_{15}$ zuschreibt, gewann Graham, indem er eine wässerige Caramellösung der Dialyse unterwarf, wobei Caramelan und Caramelen aus dem Dialysator austreten, und Caramelin in ihm zurückbleibt; verdunstet man die Lösung im Vacuum, so erhält man es als schwarze, glänzende, wasserlösliche Masse, verdampft man sie aber bei 100°, so wird es in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Kalilauge. Die wässerige Lösung des Caramelins ist gummiartig, vollkommen geschmacklos, und wird durch die kleinsten Mengen Mineralsäuren und Salze sofort gefällt.

Sabanejeff (Chz. 17, 133; B. 26, R. 367) ist der Ansicht, dass die Producte von Graham durch eine Art Gährung, und jene von Gélis durch die Erwärmung bereits verändert waren. Bei 200°, und unter 10 Proc. Gewichtsverlust dargestelltes Caramel entsteht, seinen Versuchen zufolge, gemäss der Gleichung

$$11\,(C_{12}H_{22}O_{11}) = 7\,CO_2 + 27\,H_2O + C_{125}H_{188}O_{80},$$

und diese Verbindung lässt sich, durch 10 bis 14 Tage dauernde Dialyse, wiederholtes Fällen mit Alkohol, und Trocknen im Vacuum, unverändert isoliren. Sie stellt schwarze, zerreibliche geschmacklose Blätter dar, reagirt neutral, ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol gar nicht löslich, ergiebt in wässeriger Lösung nach RAOULT's Methode die Moleculargrösse $C_{125}H_{188}O_{80}$, die auch durch die Existenz einer entsprechenden Baryumverbindung bestätigt wird, und zersetzt sich, beim längeren Stehen der wässerigen Lösung (besonders im Sonnenlichte), oder beim Erwärmen, in Substanzen von kleinerem Moleculargewichte. — Nach ARRHENIUS soll die Moleculargrösse des Caramels, wie die der meisten Colloide, eine noch weit höhere, nämlich etwa 13 200 sein; auffälliger Weise verhält sich aber das Caramel bei der Elektrolyse nicht wie die grosse Mehrzahl der Colloide, sondern wandert deutlich der Anode zu (COEHN, Chz. 21, 543).

Setzt man schmelzendem Zucker 10 Proc. Soda zu, so erhält man nach SCHWEITZER (C. 1900, 491) eine „Alcaramel“ genannte Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_4$ (?); sie ist amorph, braun, fast unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Ammoniak und Alkalien, und fällbar durch Bleiessig.

Destillation mit Aetzkalk. Die bei der Destillation von Zucker (einem Theil) mit einem Ueberschusse von Aetzkalk (drei Theilen) entstehenden Producte, sind zuerst von FRÉMY (A. 15, 278), später von GOTTLIEB (A. 52, 127), BENEDIKT (A. 162, 303), und PINNER (B. 15, 589; 16, 1728) untersucht worden. Erhitzt man, nach PINNER, in einer grösseren kupfernen Blase ein inniges Gemenge von einem Theile Zuckerpulver und drei Theilen frisch gebranntem Kalkpulver vorsichtig mit einer kleinen Flamme, die man entfernt, sobald weisse Dämpfe erscheinen, so schreitet die Reaction ohne weitere Wärmezufuhr rasch fort, und ist in 15 bis 20 Minuten vollendet. Der Rückstand enthält verschiedene Calciumsalze, darunter das der Capronsäure, und das einer Säure $C_6H_{10}O_5$, die in ganz reinem Zustande krystallisationsfähig zu sein scheint, in der Regel aber eine zerfliessliche gummöse Masse darstellt; das Salz $C_6H_8K_2O_5$ krystallisirt, ist aber sehr hygroskopisch, $C_6H_8Ag_2O_5$ ist weisss, amorph, leicht zersetzlich, und in Wasser ziemlich löslich, $C_6H_8CuO_5 + 1^1/_2\ Cu(OH)_2$ ein grüner, amorpher Niederschlag, und $C_6H_8CaO_5$ ein weisses, nach dem Trocknen bei 100° wenig hygroskopisches Pulver, das sich beim Aufblähen zersetzt, sich leicht in Wasser löst, und durch starken Alkohol in weissen, harzigen Flocken wieder niedergeschlagen wird.

Neben diesem Rückstande, und abgesehen von den massenhaft entweichenden, zumeist Kohlensäure und Methan enthaltenden Gasen, erhält man, wie WOULFE schon 1788 richtig beobachtete, ein, aus zwei Schichten bestehendes Destillat. In der wässerigen Schicht sind Aldehyde, Ketone, — nach PÉREIRE und GUIGNARD (Chz. 26, 442) hauptsächlich Aceton —, Säuren, Alkohole, und noch andere sauerstoffhaltige Körper vorhanden, in der öligen zwei von FRÉMY als Metaceton und Isophoron bezeichnete Substanzen, deren Geschichte ein interessantes Beispiel für die Entwickelung wissenschaftlicher Irrthümer bietet. Das Metaceton wurde als ein weisses bis gelbliches, angenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 83° beschrieben, das sich leicht in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser löste, und die Formel $C_6H_{10}O$ besass, die von BENEDIKT auch durch eine Bestimmung der Dampfdichte bestätigt wurde. Bei der Oxydation erhielt GOTTLIEB Kohlensäure, Essigsäure, und Propionsäure, PINNER auch Ameisensäure; mit Natriumbisulfit trat keine Reaction ein, Natrium, Brom, Jodwasserstoff, und Phosphor-Pentachlorid wirkten verharzend, und Phosphorsäureanhydrid spaltete nach SCHWARZ (W. 5, 159) einen benzolartig riechenden Körper C_6H_8 ab, der aber weder mit den isomeren Kohlenwasserstoffen aus Leuchtgas und Steinöl (COUERBE, J. pr. I, 18, 165; DUMAS, A. 6, 257) identificirt werden konnte, noch mit dem Kohlenwasserstoffe C_6H_8, dessen Bromid MERZ und WEITH (B. 11, 2247) aus secundärem Jodhexyl erhielten, noch mit dem Diallylen HENRY's (C. r. 87, 171) aus Diallyl, welches letztere übrigens nach WAGNER (B. 21, 3343) und GRINER (Chz. 12, 1677) keine einheitliche Substanz ist.

Das Isophoron wurde als gelbliches, stark aromatisch riechendes Oel, vom spec. Gew. 0,9645 bei 15°, vom Siedep. 208°, und von der Formel $C_9H_{14}O$, geschildert; bei der Oxydation sollte es Essigsäure und Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ geben (KACHLER, A. 164, 82), mit Phosphorpentachlorid ein bei 175° siedendes Chlorid $C_9H_{13}Cl$, und mit Phosphorsäureanhydrid einen petroleumähnlichen Körper C_9H_{12}, isomer mit dem Cumol und Mesitylen, und verwandt mit den Kohlenwasserstoffen C_9H_{14} und C_9H_{18}, die LANDOLPH (B. 12, 1583) mittelst Borfluorid aus Aceton erhielt.

Ueber die Natur des Metacetons und Isophorons wurden die verschiedensten Hypothesen aufgestellt. Nach BENEDIKT (a. a. O.) sollte zunächst gemäss der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} = 2\,CH_4 + 4\,CO_2 + H_2O + 2\,C_3H_6O$$

Aceton, und aus diesem dann, gemäss den Gleichungen

$2 C_3H_6O = H_2O + C_6H_{10}O$ und $3 C_6H_6O = 2 H_2O + C_9H_{14}O$, Metaceton bezw. Isophoron entstehen, — was jedoch schon PINNER (B. 15, 589) für unwahrscheinlich erklärte. Die Einen hielten Metaceton für verwandt mit dem isomeren Mesityloxyd aus Aceton (FITTIG, A. 110, 32; PAWLOW, A. 188, 130; LOUISE, C. r. 95, 602), die Anderen für verwandt oder identisch mit dem Allylaceton (ZEIDLER, A. 187, 35), mit dem später von VORLÄNDER und HOBOHM (B. 29, 1841) als Ketopentamethylen erkannten Dumasin (HEINTZ, P. 68, 277; FITTIG, A. 110, 17), mit einem der Methyl-Aethyl-Acroleïne (LIEBIG und ZEISEL, B. 12, 571; SALONINA, B. 20, R. 700), mit dem Allyläther (CAHOURS und HOFMANN, A. 102, 285; BERTHELOT und DE LUCA, A. ch. III, 48, 286), mit dem Destillationsproducte $C_6H_{10}O$ aus Glycerin mittelst Kalk oder Zinkstaub (WESTPHAL, B. 18, 2931; DESTREM, A. ch. V, 27, 5), u. s. f., u. s. f. Desgleichen wurde das Isophoron bald mit dem Phoron aus Aceton identificirt, bald mit dem Phoron, das SCHULZE (B. 15, 64) durch trockene Destillation von Glycerin mit Aetzkalk und Zinkstaub, sowie (neben Aethyl-, Butyl-, Propyl-Alkohol, Buttersäure, Capronsäure und Trimethylenalkohol) bei einer eigenthümlichen Spaltpilzgährung des Glycerins erhielt; auch das isomere Camphren, das Diallylaceton, das Tetramethylenketon und das Acetyl-Tetramethylen (COLMAN und PERKIN, B. 13, 31110, 19, 3114), sowie andere Isomere, wurden zur Vergleichung herangezogen.

HORVAT (C. 86, 38), der das Metaceton und Isophoron neuerdings untersuchte, erklärte das erstere, d. h. die bei 84° siedende Fraction des Destillates, für ein Gemenge von Aceton und Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ (Sdp. 128°), und das zweite (Sdp. 207°) für identisch mit dem Phoron aus Aceton, und mit dem Camphren. Die Oxydation des Metacetons ergab Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure, die des Isophorons Kohlensäure und Essigsäure; das Auftreten der Adipinsäure, die übrigens LEUCKART (B. 18, 2351) für unsymmetrische Dimethyl-Bernsteinsäure erklärt hatte, wurde nicht beobachtet. Ausser Metaceton und Isophoron waren auch höher siedende Ketone der Reihe $C_nH_{2n}O$, sowie deren Condensationsproducte (Sdp. 207° und darüber) vorhanden.

LIPPMANN fand unter den Producten, die bei gewissen Zersetzungen concentrirter, schwach saurer Zuckerlösungen im Grossen auftreten, einen dem Metaceton durchaus gleichenden Körper auf, dessen Zusammensetzung und niedriger Siedepunkt (94°) aber auf ein Dimethylfuran C_6H_8O deuteten; er sprach daher die Ver-

muthung aus (Z. 37, 403; B. 26, 3059), das Metaceton sei ein Derivat des Furans, und wies zugleich auf die Verwandtschaft mit dem Anhydride C_5H_8O des Acetopropylalkohols $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2OH$ von LIPP (B. 18, 3275) hin, das seither in der That als ein Dihydro-Methylfuran erkannt worden ist (LIPP, B. 22, 1196).

Endgültige Aufklärung wurde aber diesem Gegenstande erst durch eine Arbeit von FISCHER und LAYCOCK zu Theil (B. 22, 101), die zunächst ergab, dass ein Metaceton $C_6H_{10}O$, trotz der seitens verschiedener Forscher wiederholten Analyse und Dampfdichtebestimmung, gar nicht existire. Bei der Destillation des Zuckers mit Kalk entstehen vielmehr, neben Aceton, höheren Ketonen, Aldehyden, und einem bei 100° siedenden Kohlenwasserstoffe, viel Propylaldehyd (dessen Oxydation die Propionsäure ergiebt), Furan, C_4H_4O, Mono- und Dimethylfuran, C_5H_6O und C_6H_8O, höhere Homologe des Furans, und vielleicht auch eine Verbindung $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COH$ (die vermuthlich der Aldehyd des oben erwähnten Acetopropylalkohols ist). Ebensowenig wie das Metaceton existirt das Isophoron, und eine Condensation des Acetons durch Kalk, etwa so wie sie nach FREUND und SPEYER (B. 35, 2322) durch Natriumamid erfolgt, findet nicht statt; die betreffenden Fractionen enthalten nach LAYCOCK (A. 258, 230) hauptsächlich ein Trimethyl-Furan $C_7H_{10}O$ (Sdp. 115 bis 130°), ferner einen Kohlenwasserstoff, Ketone $C_5H_{10}O$ und $C_6H_{12}O$ (?) vom Sdp. 125 bis 130°, und höhere Ketone (Sdp. 205 bis 210°). Der Zucker liefert also zum grossen Theile dieselben Destillationsproducte wie die Kleie (LAYCOCK, C. 99, 31) und die Cellulose, da Propylaldehyd, Dimethylfuran, und höhere Ketone schon von ATTERBERG (B. 13, 879) im Holztheere nachgewiesen wurden; die nämlichen Stoffe, sowie Dipropyl- und Triallyl-Furan, erhielten BISCHOFF und HAUSDÖRFER auch bei der trockenen Destillation der Citronensäure mit Aetzkalk (B. 23, 1915).

Nach DUBRUNFAUT soll bei der Destillation von Zucker mit Aetzkalk zuweilen auch eine kleine Menge Benzol entstehen; FREYDL beobachtete etwas Benzol auch unter den Destillationsproducten der Weinsäure mit Kalk (M. 4, 151), und VÖLCKEL isolirte Benzaldehyd bei der trockenen Destillation des Zuckers.

Beim langsamen Erhitzen von Zucker mit festem Aetzkali erhielt GOTTLIEB (A. 52, 121), neben Wasserstoff, Sumpfgas und Aceton, viel weinsaures, propionsaures und essigsaures Kalium; nach CROSS und BEVAN (Chz. 16, 1863) beträgt die Essigsäure

bei 100 bis 110° C. nur 7 Proc., bei 150° aber bis 46 Proc. des Zuckers. Bei raschem Erhitzen entsteht nach GOTTLIEB nur kohlensaures und oxalsaures Kalium, nach EMMERLING und LOGES (B. 16, 837) unter heftiger Reaction auch Acetol $CH_3 . CO . CH_2OH$. Im Rückstande der trockenen Destillation mit Natronkalk fand BERTHELOT ausschliesslich Carbonate; die massenhaft entweichenden Gase enthielten Aethylen, Propylen und Butylen.

Glüht man Zucker mit Alaun, und lässt das Gemisch in einem geschlossenen Gefässe erkalten, so erhält man eine Masse, die sich bei Luftzutritt sofort von selbst entzündet; nach SCHEELE, sowie nach GRATAMA (C. 84, 452), rührt dies von der Bildung von Kaliumsulfid her, das durch Kohlenstoff und Thonerde in sehr feiner Vertheilung gehalten wird, und sich deshalb an feuchter Luft so rasch oxydirt, dass Entflammung eintritt.

Lässt man geschmolzenen Rohrzucker auf erhitztes Chlorzink auffliessen, so tritt sehr heftige Reaction ein; es entweichen Kohlenoxyd, Kohlensäure, Aethylen und Propylen, während Aldehyd, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Furol und Furanderivate überdestilliren; zugleich entsteht eine sehr geringe Menge Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$, das kleine, harte, rein weisse Krystalle bildet, die in Alkohol und Benzol löslich, in concentrirter Schwefelsäure aber unlöslich sind, bei 166° schmilzt, und bei 265° unzersetzt destillirt (LIPPMANN, Ö. 9, 37). Ob das Hexamethylbenzol hierbei direct aus dem Zucker gebildet wird, ist zweifelhaft, da LEBEL und GREENE (C. r. 87, 260 und 931) es auch durch Einwirkung von Chlorzink auf Aceton erhalten haben.

4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasser. Während Zucker in alkoholischer Lösung jahrelang unverändert haltbar ist (POHL, D. 183, 153), glaubten BIOT, SOUBEYRAN (J. ph. II, 1, 1), und MAUMENÉ (C. r. 39, 914; Z. 4, 439) wahrzunehmen, dass er bereits durch kaltes Wasser, sowohl an offener Luft, als auch im geschlossenen Glasrohre, allmählich in Traubenzucker und Fruktose gespalten werde. Nach BÉCHAMP (C. r. 40, 436; 58, 321, 355, 385; Bl. III, 9, 21) und CONINCK (Chz. 24, 443) ist dies jedoch nicht der Fall; die Inversion ist niemals dem Einflusse des kalten Wassers zuzuschreiben, sondern jenem der Mikroorganismen, die in ihm, oder in der zutretenden Luft enthalten sind. Wie schon 1829 VAN DYK und VAN BEEK im Laufe einer sehr bemerkenswerthen Untersuchung feststellten

(Z. 49, 366), bleibt sie daher aus, wenn man sterilisirtes Wasser und ausgeglühte Luft, oder Atmosphären von reinem Stickstoffe und Sauerstoffe anwendet (MATEGCZEK, Ö. 5, 35; LUND, B. 9, 72), sowie wenn man die Entwickelung der Fermente durch Antiseptica hemmt; als solche schlug OSTWALD geringe Mengen Campher, Thymol, oder Naphtalin vor, die selbst verdünntere Zuckerlösungen wochenlang unversehrt aufzubewahren gestatten (J. pr. II, 31, 308), HERLES Chloroform (Ö. 21, 673), SZYFER (D. Z. 19, 468) Schwefelkohlenstoff, den übrigens HERLES auch schon angewandt hatte, HERZFELD (Z. 45, 529) Formaldehyd, COURTONNE (Bl. Ass. 13, 840) eine Spur Sublimat (0,0001 Proc.), das auch PRINSEN-GEERLIGS (D. Z. 24, 1213) und PELLET (Bl. Ass. 19, 725) bewährt fanden, LINDET (Bl. Ass. 17, 77) Quecksilberbisulfat, und COHEN (Z. Ph. 28, 148) Quecksilberjodid; bereits inficirten Lösungen gegenüber sind jedoch kleinere Mengen Antiseptica häufig unwirksam (CLAASSEN, C. Z. 11, 10). Für kürzere Zeit kann man Zuckerlösungen am einfachsten durch Sterilisiren in SOXHLET-Flaschen haltbar machen; die Drehung solcher Lösungen ändert sich nach SCHÖNROCK (Z. 51, 825) bei gewöhnlicher Temperatur binnen sieben Tagen noch nicht um den 60000sten Theil, und nach CONINCK kann man z. B. durch die bei 16° aufbewahrte fünfprocentige Flüssigkeit binnen 14 Tagen 300 Liter sterilisirte Luft durchsaugen, ohne dass Veränderung oder Trübung eintritt (S. ind. 55, 774).

Nach RAOULT (J. fabr. 12, 11) sollte insbesondere das Sonnenlicht die Eigenschaft haben, reine Zuckerlösungen langsam, aber völlig zu invertiren; jedoch auch diese Angabe ist nach KREUSLER (F. 14, 197), PELLET (J. fabr. 19, 5), MOTTEN (Ö. 7, 181), LEMOINE (C. r. 93, 514), sowie GLADSTONE und TRIBE (Z. 33, 792) durchaus unzutreffend. Hingegen soll nach GILLOT (C. 1901, 377) und anscheinend auch nach STEIN (Z. 53, 519), Licht die invertirende Wirkung verdünnter Säuren bei gewöhnlicher Temperatur begünstigen, und zwar das rothe und gelbe in geringerem, das blaue, violette und ultraviolette in höherem Grade.

Nach BÉCHAMP (Bl. III, 9, 21) bleiben Zuckerlösungen, die gewisse Mikroorganismen enthalten, im Dunkeln Monate hindurch unzersetzt, erleiden aber Inversion, sobald sie ins Sonnenlicht gebracht werden; letzteres fördert nämlich die Entwickelung dieser Mikroorganismen ausserordentlich, während es für sich allein gänzlich wirkungslos ist, falls diese fehlen. DUCLAUX endlich fand (C. r. 103, 881 und 104, 294; Z. 37, 335), dass Zucker in

schwach saurer Lösung durch die Wärme der Sonnenstrahlen, nicht durch das Licht, invertirt werde, dass aber in alkalischer oder neutraler Lösung ein solcher Einfluss nicht bestehe. Vielleicht erklären sich RAOULT's Beobachtungen auf diese Weise. Ob das Licht auf alkalische Lösungen einen andersartigen Einfluss ausübe, nämlich eine Zersetzung des Zuckers unter Entstehung von Alkohol einleite, ist noch unsicher (DUCLAUX, B. 30, 2678).

Beim längeren Erwärmen wässeriger Zuckerlösungen treten Zersetzungs-Erscheinungen auf, deren Grad und Verlauf wesentlich von der Concentration, der Reinheit, und der Reaction der Lösung, von der Höhe und Zeitdauer des Erhitzens, und von der Beschaffenheit der Gefässwandungen abhängt. Im Folgenden seien zunächst die vorliegenden Beobachtungen wiedergegeben, während auf deren Deutung erst zu Ende dieses Absatzes eingegangen werden soll.

Erwärmt man verdünnte Lösungen von Zucker in reinem Wasser in einem mit Rückflusskühler versehenen Platinapparate, so erfolgt nach RAYMAN und SULZ (Z. Ph. 21, 481) unterhalb 60° keine Veränderung, und es beträgt z. B. nach Stunden *St* die Polarisation *P*:

St	0	4	8	22	50
P	+ 11,57	11,55	11,55	11,51	11,56.

Oberhalb 60° zeigt sich erst allmähliche, dann rasch fortschreitende Inversion, und man findet:

Bei 80°		Bei 90°		Bei 100,8°			
St	*P*	*St*	*P*	*St*	*P*	*St*	*P*
0	+ 11,56°	0	+ 11,80°	0	+ 13,25°	16	+ 0,86°
8	+ 11,49	10	+ 11,54	4	+ 12,75	18	— 1,97
14	+ 11,42	20	+ 8,50	6,5	+ 12,08	20,5	— 3,32
26	+ 10,89	26	+ 3,50	8,5	+ 11,28	21,5	— 3,27
36	+ 9,23	32	— 1,02	9,5	+ 10,40	22,5	— 3.34
48	+ 4,95	38	— 3,03	10,5	+ 9.11	25	— 3.42
58	+ 0,31			11,5	+ 8,16		
				12,5	+ 6,75		
				14	+ 4,41		

Der Verlauf des Vorganges ist ein verschiedener, je nachdem das Metall der Gefässwandung beschaffen ist, das hierbei einen specifischen Einfluss zu üben scheint (s. unten); so z. B. findet man bei Benutzung von Gefässen aus Silber, Kupfer, und Platin:

St	Silber P	Kupfer P	Platin P
0	+ 11,57°	+ 11,57°	+ 13,25°
4	+ 11,56	+ 11,45	+ 12,75
8	+ 11,00	+ 10,72	+ 11,60
10	+ 10,29	+ 9,54	+ 9,95
12	+ 8,98	+ 7,17	+ 7,45
14	+ 6,96	+ 3,99	+ 4,41
16	+ 4,40	+ 0,47	+ 0,86
18	+ 1,44	— 1,93	— 1,97
21	— 1,61	—	— 3,25
23,5	— 2,95	—	— 3,39
27	— 3,49	—	—
31	— 3,59	—	—

In gläsernen Gefässen tritt die Inversion viel langsamer ein, und zwar wieder langsamer, wenn man im Wasserbade, als wenn man direct erhitzt:

St	0	6	16	33,5	61	
P	+ 11,66°	11,67°	11,64°	10,97°	6,82°	(im Wasserbade)
P	+ 11,66	11,66	11,57	10,56	5,94	(direct erhitzt)
P	+ 6,01	6,10	5,96	—	—	„ „
P	+ 3,32	3,22	3,24	3,24	3,14	„ „

Kocht man neutrale wässerige Zuckerlösungen in einem auf Drahtnetz stehenden Glaskolben, unter Rückflusskühlung oder unter stetem Ersatze des verdampften Wassers, bei 100 bis 105° C., so zeigt sich bei einer Polarisation $P = 3,7$, nach drei bis fünf Stunden keine, bei $P = 22,18$ nach zwei bis drei Stunden schwache, und bei $P = 22,83$ nach acht bis zwölf Stunden starke Zersetzung und Braunfärbung; auf Zusatz von Spuren Kalk, essigsaurem, oxalsaurem, asparaginsaurem, glutaminsaurem Kalium, oder essigsaurem, schwefelsaurem, phosphorsaurem Natrium, war bei $P = 12,72$ und $P = 38,16$ die Zersetzung und das Reductionsvermögen nach drei bis fünf Stunden gering, nach 13 Stunden erheblich, und nach 19 Stunden stark; auf Zusatz von nur einem Tropfen Essigsäure begann die Drehung $P = 34,75$ nach drei Stunden zu sinken, und betrug nach 8, 10 und 15 Stunden nur mehr — 10,7, — 10,1 und — 9,3° (Weisberg, Bl. Ass. 9, 862).

Auch nach Smith (Z. Ph. 25, 144) ist eine zehnprocentige Zuckerlösung nach sechsstündigem Erwärmen im Dampfbade auf 100° schon stark, und nach 15stündigem bis zu 75 Proc. invertirt, und zwar ohne dass merkliche Acidität eintritt.

Neutrale verdünnte Zuckerlösungen können also zwar, wie auch Monier und Trevor (Z. Ph. 10, 326) fanden, mehrere

Stunden auf 100°, und auch $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden auf 100 bis 105° erwärmt werden, bevor merkliche Zersetzung beginnt, bei längerem Erwärmen, und besonders bei höherer Temperatur (120°), werden sie aber, wie CLAASSEN (Z. 53, 333) bestätigte, alsbald stark sauer und invertirt. Um daher den Grad der Zersetzung prüfen zu können, muss man nach HERZFELD (Z. 43, 745) schwach alkalische Lösungen anwenden, und zwar erweisen sich hierbei Kalk, Kali, Natron, und Soda als gleichwerthig, da, unter sonst constanten Umständen, auch stark erhöhte Zusätze dieser Stoffe die Endergebnisse nicht verändern. Die Untersuchungen des Betrages der Zuckerzerstörung in der Zeiteinheit, und in Lösungen verschiedener Concentration, ergab, dass diese Zerstörung in erster Linie eine Function der Temperatur ist, aber keine continuirliche, denn von einem gewissen Punkte ab wächst sie, bei jeder Alkalität, plötzlich mit grosser Schnelligkeit weiter an. Die Zuckerverluste für je eine Stunde Erwärmens von Zuckerlösungen mit 10, 30 und 50 Proc. Zucker auf 80 bis 140°, ergeben sich aus folgender Tabelle HERZFELD's:

° C.	10 Proc.	30 Proc.	50 Proc.
80	0,0044	0,0047	0,0100
90	0,0079	0,0087	0,0196
100	0,0114	0,0127	0,0292
110	0,0163	0,0167	0,0388
120	0,0282	0,0577	0,1399
130	0,2055	0,2600	0,5900
140	0,5100	—	—

Die Lösungen waren hierbei mit etwas Pottasche versetzt, und zeigten gegen Phenolphtaleïn 0,01 bis 0,05 anfängliche Alkalität als Kalkalkalität berechnet.

Eine zweite Tabelle giebt die beim Erwärmen von Lösungen mit 10 bis 50 Proc. Zucker auf 80 bis 100° C., für je eine Stunde eintretenden Verluste, in Procenten des Zuckers an:

° C.	10 Proc.	15 Proc.	20 Proc.	25 Proc.	30 Proc.	35 Proc.	40 Proc.	45 Proc.	50 Proc.
80	0,0444	0,0373	0,0301	0,0229	0,0157	0,0168	0,0179	0,0190	0,0200
90	0,0790	0,0667	0,0541	0,0418	0,0290	0,0317	0,0344	0,0371	0,0392
100	0,1140	0,0961	0,0781	0,0602	0,0423	0,0466	0,0508	0,0551	0,0584
110	0,1630	0,1362	0,1093	0,0825	0,0557	0,0612	0,0667	0,0721	0,0766
120	0,2823	0,2582	0,2341	0,2098	0,1857	0,2063	0,2669	0,2474	0,2678
130	2,0553	1,7582	1,4610	1,1638	0,8667	0,9451	1,0235	1,0119	1,1800
140	5,1000	—	—	—	—	—	—	—	—

Diese Zahlen sind nur annähernd zutreffend, da das Metall der Gefässwand zuweilen etwas angegriffen wurde, und einige der Lösungen sich sehr dunkel gefärbt hatten; über die Rückgänge der Alkalität in der Stunde, auf 100 Theile Zucker bezw. 100 Theile Wasser berechnet, geben besondere, von HERZFELD aufgestellte Tafeln ebenfalls Aufschluss. Erfolgt die Erwärmung der Lösungen auf die einzelnen Temperaturen nicht durch Eintauchen der Gefässe in Lösungen oder Bäder der nämlichen Temperatur, sondern z. B. durch Kochen mittelst Dampf von 130°, so sind die Zersetzungen zehnmal und mehr grösser, als obige Versuche ergaben (HERZFELD, Z. 45, 475), man kann also deren Ergebnisse nicht, wie dies geschehen ist, ohne Weiteres auch auf alle im Grossbetriebe der Zuckerfabrikation herrschenden Verhältnisse übertragen.

Zu analogen Zahlenwerthen wie HERZFELD gelangte auch JESSER (Ö. 23, 287; Z. B. 19, 1): er betrachtet die Zerstörung des Zuckers beim Kochen seiner Lösungen wesentlich als Folge einer zersetzenden Einwirkung des Wassers, als deren Product in erster Linie Invertzucker auftreten muss; in neutralen Lösungen bleibt dieser erhalten, in stark alkalischen wird er in Säuren übergeführt, die das Alkali theilweise neutralisiren, und in schwach alkalischen wird das Alkali neutralisirt, während zugleich unoxydirte, häufig stark reducirende Zersetzungsproducte zurückbleiben, die bei nachträglicher Einwirkung von mehr Alkali neuerdings Säuren zu geben, und weiteres Alkali zu neutralisiren vermögen. Aetzalkalien wirken hierbei rascher und energischer als kohlensaure, die, in äquivalenter Menge angewandt, den zerstörten Zucker nicht zu oxydiren im Stande sind, und auch in grösserer Menge längere Zeit dazu erfordern. DEGENER (D. Z. 23, 1766) fand dies ebenfalls bestätigt.

Für concentrirte Zuckerlösungen liegen ähnliche systematische Untersuchungen wie die HERZFELD's bisher leider nicht vor. Nach FENSKY (A. ch. III, 7, 28) und SOUBEYRAN (J. ph. 1842, 89) tritt bei längerem Kochen, unter Abnahme der Rotation, langsame Zersetzung ein; für eine Lösung, die + 71° polarisirte, fand z. B. SOUBEYRAN beim Erhitzen auf 100° unter Rückflusskühlung: (s. Tabelle auf S. 1222).

Aehnliche Zahlen ermittelten auch JODIN (C. r. 57, 34), VENTZKE (J. pr. I, 25, 81), DUBRUNFAUT (J. fabr. 8, 8), DURIN, und HORSIN-DÉON (J. fabr. 20, 37); die Drehung der concentrirten Lösung nimmt also hiernach allmählich ab, und der Zucker geht, durch

Nach Stunden	Drehung	Nach Stunden	Drehung
2	+ 68°	27	— 24°
4	+ 58°	28	— 16°
6	+ 38°	34	— 12,5°
8	+ 32°	42	— 8°
12	+ 25°	50	— 5°
18	+ 20°	58	— 3°
20	0°	64	0°
25	— 11°	72	+ 3°
26	— 22°	76	+ 5°

die Phase des optisch-inactiven Zuckers hindurch, zunächst in Invertzucker über. Bei weiterem Kochen wird zuerst die weniger widerstandsfähige Fruktose zersetzt, nach deren Verschwinden die Rechtsdrehung der Glykose wieder zu Tage tritt, bis endlich auch dieser Zucker vollkommen zerstört ist; die Rotation hat dann, unter nochmaliger langsamer Abnahme, zum dritten Male den Nullpunkt erreicht.

Neuere Beobachter haben indessen eine so rasche Zerstörung des Zuckers wie Soubeyran nicht nachweisen können, und halten daher dessen Resultate für Ergebnisse besonderer Umstände. Rayman und Sulz z. B. glauben, dass er Zucker und auch Wasser von ungenügender Reinheit benutzte, denn während eine Lösung reinen Zuckers in reinem Wasser, in einem Hartglaskolben auf dem Wasserbade erhitzt, nach sechs Stunden noch fast unverändert war, zeigte die Lösung in Wasser von $20 . 10^{-6}$ Leitvermögen, nach 0, 4, 8, 12, 16, 20, und 24 Stunden, Polarisationen von + 11,80, 11,67, 11,34, 9,74, 5,26, — 0,25, und — 2,53° (Z. B. 22, 236).

Breton (Bl. Ass. 10, 109) fand beim Kochen einer schwach alkalischen 57,1 procentigen Zuckerlösung, über freier Flamme unter Rückflusskühlung, bei etwa 104°:

nach Stunden:	6	9	12	15	18
Zuckergehalt:	57,1	56,9	56,7	56,4	55,9,

es trat also erst nach sechs Stunden eine merkliche Zersetzung ein. Desgleichen kochte Weisberg (Bl. Ass. 10, 469) eine 54,21 procentige Zuckerlösung in einem kupfernen Gefässe, und fand nach sechsstündigem Erhitzen auf 105 bis 106° 53,82 Proc. vor, nach siebenstündigem Erhitzen auf 108° 53,40 Proc., und nach fünfstündigem Erhitzen auf 106°, und darauf folgendem dreistündigem auf 118°, noch 53,07 Proc. Ebenso beobachteten

auch ORTH (Bl. Ass. 17, 45), sowie ANDRLIK, BEROUNSKY und HRANICKA (Z. B. 22, 525) erst oberhalb 115° starke und bei längerem Erhitzen rasch fortschreitende Zerstörung von Zucker, und nach DEGENER (D. Z. 23, 1766), der die 60 procentige Lösung einer Handelsraffinade bei 125 bis 130° in einem gläsernen Vacuum auf dem Chlorcalciumbade binnen 7,5 Stunden auf Korn verkochte, stieg das Reductionsvermögen von 10 g Substanz, das ursprünglich 70 mg Kupfer betrug (s. hierüber unten), nach 1,5, 4,5 und 7,5 Stunden auf 95,3, 183,4 und 380,7 mg. In alkalischen Lösungen zeigt sich der Zucker, unter sonst gleichen Umständen, nach übereinstimmender Angabe aller Forscher, erheblich haltbarer als in neutralen, offenbar, weil die bei den Zersetzungsvorgängen entstehenden Säuren zunächst gebunden werden, also nicht weiter auf den Zucker einwirken können.

Bedeutender als die im Vorstehenden angeführten, sind die beim Kochen stark concentrirter Zuckerlösungen im Grossen eintretenden Zersetzungen, die LIPPMANN (Z. 35, 407; 53, 1131) ausführlich erörtert, und zur Erklärung der sog. unbestimmbaren Verluste des Raffinationsbetriebes herangezogen hat, worin ihm SIDERSKY (J. fabr. 41, 23), PANNENKO (Ö. 27, 791), ANDRLIK (a. a. O.), ORTH (a. a. O.), und Andere beistimmen. Ihre Feststellung wird durch einen, vielleicht auch schon bei den oben erwähnten Versuchen mitspielenden, zuerst von WACKENRODER (Z. 21, 236) beobachteten Umstand wesentlich erschwert, nämlich durch eine, bei längerem Erhitzen solcher Lösungen zuweilen eintretende, erhebliche Zunahme der Polarisation, die also, nach Beendigung des Kochens, den Zuckergehalt scheinbar höher als anfangs finden lässt, und daher den Zuckerverlust völlig verdecken kann; ihre Ursache erblickt WACKENRODER in der Entstehung stark rechtsdrehender Dextrin-artiger Substanzen. WINKLER (Z. B. 18, 185), DEGENER (Z. 32, 574; 35, 436), ANDRLIK (a. a. O.), und ORTH (a. a. O.) bestätigten WACKENRODER's Angaben und Erklärungen, und DEGENER fand sogar Polarisationserhöhungen bis zu 6 Proc.; nach LIPPMANN (Z. 35, 434) ist jedoch die ganze Erscheinung daran gebunden, dass die Reaction der Lösung eine neutrale oder schwach saure ist, denn bei höherer Alkalität verschwindet die anfängliche Steigerung der Drehung schon nach Kurzem wieder. Nach den Erfahrungen MITTELSTAEDT's (D. Z. 21, 1599) beseitigt ein Zusatz weniger Tropfen Ammoniak zu den Lösungen derartiger Massen sofort deren höhere Drehung; dieser Autor kann sich daher WACKENRODER's Erklärung nicht anschliessen, sondern glaubt,

dass die hohen Rotationen daher rühren, dass Rohrzucker invertirt, und dabei Traubenzucker als birotirendes Anhydrid ausgeschieden werde.

Erhitzt man Zucker mit 10 Proc. Wasser eine Stunde bis auf 130°, so treten nach DEGENER (D. Z. 19, 1210 und Z. 45, 456) schon erhebliche Zersetzungen ein, und dasselbe geschieht, wenn man zwar auf niedrigere Temperatur, aber längere Zeit hindurch erwärmt, oder höheren Druck anwendet; die Dextrinartigen Condensationsproducte sind sehr verwickelter Natur, lassen sich durch Säuren nur schwer hydrolysiren, und reduciren FEHLING'sche Lösung in sehr verschiedenem Grade. JESSER (Ö. 26, 828) erhielt hierbei rechtsdrehende, in ihrem optischen Verhalten Raffinose vortäuschende Zersetzungsproducte (s. hierüber unten), die gegen Lackmus schwach, gegen Phenolphtaleïn stark sauer reagirten, FEHLING'sche Lösung leicht, OST'sche nur spärlich reducirten, und beim Kochen mit Alkali in Säuren übergingen; diese besitzen ebenfalls noch Reductionsvermögen, und sind stark genug, um Zucker zu invertiren.

Sehr charakteristisch für die beim Kochen concentrirter Zuckerlösungen erfolgenden Zersetzungen sind die Abkühlungscurven von WULFF (Z. 38, 226). Lässt man nämlich eine heisse concentrirte Zuckerlösung allmählich erkalten, und trägt die Zeiten als Abscissen, die Abnahmen der Temperatur als Ordinaten auf, so erhält man eine Curve, deren Gestalt den Vorgang bei der Abkühlung, und bei der in ihrem Verlaufe eintretenden Krystallisation, in treffender Weise wiedergiebt; so z. B. ist es deutlich erkennbar, dass dicht vor Beginn der Krystallisation, sobald Ueberconcentration stattfindet, eine plötzliche Zunahme der Abkühlung (durch inneren Wärmeverbrauch) eintritt, der dann, innerhalb der Wärmegrade, bei denen die Krystallisation am raschesten geschieht, intensive Abnahme (durch Freiwerden von Wärme) folgt. Durch wiederholtes Aufkochen reiner Zuckerlösung treten nun merkliche Störungen im regelmässigen Verlaufe der Curven immer schärfer hervor, und lassen eine wachsende Verzögerung des Beginnes der Krystallisation wahrnehmen, bedingt durch die Entstehung kleiner Mengen veränderten Zuckers; setzt man von diesem (oder auch von anderen Nichtzuckerstoffen) absichtlich einen grösseren Procentsatz zu, so weist die Curve ähnliche, aber viel auffälligere Abnormitäten (Maxima, Minima, Wendepunkte) auf, die den erhöhten Unregelmässigkeiten der Krystallisationstendenz entsprechen.

Ueber die Substanzen, die beim langsamen Abbaue des Zuckermolecüles in wässeriger Lösung entstehen, ist nur wenig bekannt. SOUBEYRAN beobachtete Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, und einen reducirenden, aromatisch riechenden Körper, vermuthlich Furol, das nach FÖRSTER (B. 15, 323) beim Kochen neutraler, und bei 10- bis 12tägigem Stehen schwach saurer Zuckerlösungen bei 38° C., in geringer Menge auftritt. Nach HERZFELD (Z. 43, 632) und JESSER (a. a. O.) bilden sich beim Ueberhitzen des Zuckers auch complicirtere Säuren von schwach saurer Reaction, die aber bei höherer Temperatur doch schon erhebliche Inversion bewirken. Bei längerem Verweilen sehr concentrirter, ganz schwach saurer Zuckerlösungen in heissen Räumen, im Grossbetriebe, entwickeln sich nach LIPPMANN (B. 26, 3060) Stoffe, die sonst nur als Producte einer tiefgreifenden Oxydation und Zersetzung anzusehen sind, darunter fruchtähnlich riechende Aether, Dimethylfuran, Trioxybuttersäure, d-Trioxyglutarsäure $C_5H_8O_6$, ferner die Triejinsäure MAUMENÉ's (s. unten), Brenzcatechin, Protocatechusäure, u. s. f. Bei allmählicher Zersetzung sehr concentrirter reiner Zuckerlösungen bei 30 bis 40° sind auch Mellithsäure $C_6(COOH)_6$ und Pyromellithsäure $C_6H_2(COOH)_4$ als Oxydationsproducte beobachtet worden (LIPPMANN, B. 27, 3408; Z. 45, 119).

Während bei allmählichem Erwärmen concentrirter Zuckerlösungen auf 100° die Inversion erst nach längerer Zeitdauer eintritt (BERTHELOT, A. 83, 106; CLASEN, Bl. 10, 506; MOTTEN, Ö. 7, 181; PELLET, J. fabr. 19, 10; KOYDL, Z. B. 21, 663), ist sie bei raschem Erhitzen mit vorher aufgekochtem Wasser auf 100° schon binnen 24 Stunden, und beim Erhitzen auf 150° schon binnen sechs Stunden eine vollständige (HEINTZ, Z. 24, 432; PILLITZ, F. 10, 456). Nach ECKLEBEN (Z. 40, 817; D. Z. 15, 1126) geht eine neutrale 85 procentige Zuckerlösung, die man in einem dicht verschlossenen Gefässe sechs Stunden auf 120 bis 125° erhitzt, gänzlich in einen schwach gelblich gefärbten, neutralen Invertzuckersyrup über, und ein minimaler Zusatz (0,01 Proc.) von Salzen oder Essigsäure lässt dies noch rascher, und auch bei niedrigerer Temperatur geschehen; ebenso zeigt sich nach MAUMENÉ (J. fabr. 31, 46) eine 66 procentige Zuckerlösung, 15 bis 16 Stunden im Salzbade bei 106°, oder 30 Stunden im Wasserbade bei 98 bis 99° erhalten, vollkommen in Invertzucker von solcher Reinheit umgewandelt, dass an Stelle der Rechtsdrehung von 100° eine Linksdrehung von genau —44° vorhanden ist.

Wird Zucker mit nur sehr wenig Wasser auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht zunächst der optisch inactive Zucker von Berzelius und Mitscherlich (J. ph. III, 4, 216), Morin (C. r. 86, 1033), und Horsin-Déon (J. fabr. 20, 37), d. i. nach Borntraeger (Z. ang. 1889, 539) wasserfreier Invertzucker, nach Wohl (B. 23, 2088) ein Gemenge von Glykose und Condensationsproducten der Fruktose.

Der Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes ausgesetzt, erleidet der Zucker vollständigen Zerfall; bei 160° scheidet sich eine grosse Menge Kohlenstoff aus; es entsteht Humussubstanz, Kohlensäure und Ameisensäure (Loew, Z. ch. 1867, 510), nach Maumené auch Lävulinsäure. Bei 280° tritt völlige Zersetzung in feste Kohle und Kohlensäure ein, während zugleich etwas Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$, gebildet wird (Hoppe-Seyler, B. 4, 15); Alkoholdampf übt, nach Loew, bei 160° keinerlei Wirkung aus.

Erwärmt man Zucker in einer 80 bis 90 Procent Glycerin enthaltenden wässerigen Lösung 30 Minuten auf 120 bis 130, bezw. 150 bis 160°, so wird er zu einem bedeutenden Theile (50 bis 60 Proc.) invertirt (Donath, J. pr. II, 49, 556; N. Z. 33, 7); da aber, unter sonst gleichen Umständen, rein wässerige Lösungen die nämliche Erscheinung, vielleicht sogar in verstärktem Maasse darbieten, so ist es jedenfalls ganz ungerechtfertigt, dem Glycerin besondere invertirende Wirkungen zuzuschreiben (Bordt, Z. 44, 703).

Was die Deutung der beim Erwärmen der Zuckerlösungen auftretenden Zersetzungs-Erscheinungen anbelangt, so schrieb man diese ursprünglich einfach einer Einwirkung des Wassers zu, die man später als „Hydrolyse“, noch später als „Ionen-Reaction“ näher zu charakterisiren trachtete. Nachdem schon Helmholtz angegeben hatte, dass von 3×10^{43} Wassermolecülen etwa zwei dissociirt seien, gelang es in der Folgezeit Arrhenius (Z. Ph. 11, 805), Nernst (Z. Ph. 14, 105), Wijs (Z. Ph. 11, 805), sowie Kohlrausch und Heydweiller (P. II, 53, 209; Z. Ph. 14, 317), die Ionen-Concentration des Wassers nach vier verschiedenen Methoden übereinstimmend zu berechnen und zu messen, wobei sie sich für 1 Liter bei 25° zu 0,000000110, 0,000000119, 0,000000112 und 0,000000107 ergab; sie wächst mit steigender Temperatur, — so dass nach Arrhenius im Liter Wasser an Gramm-Ionen Wasserstoff enthalten sind bei 0° 0,000000035, bei 10° 0,000000056, bei 18° 0,000000080, bei 26° 0,000000109, bei 34° 0,000000147, bei 42° 0,000000193, bei 50° 0,000000248 —,

beträgt bei 100° schon etwa achtmal mehr als bei 25°, demnach etwa 0,000000880, und nimmt über 100° hinaus wohl noch weiter zu. Betrachtet man nun an der Hand dieser Zahlen das Verhalten verdünnter Zuckerlösungen beim Erwärmen, so ersieht man nach SMITH (Z. Ph. 25, 144) ohne Weiteres, dass die Inversion nicht durch die kleine Menge der Wasserstoff-Ionen des Wassers bedingt sein kann, und dem Dissociationsgrade des Wassers gar nicht entspricht. Von der erst weiter unten näher zu erörternden Hypothese ausgehend, dass dem Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker eine schwach saure Natur zukomme, nahm daher EULER (Z. Ph. 32, 348) eine „Autokatalyse" des Rohrzuckers zu Hülfe, d. h. es sollten zunächst die Saccharose, und weiterhin der Invertzucker, als schwache Säuren gleichfalls zuckerzersetzend wirken. Dieser Theorie schloss sich auch COHEN an (Z. Ph. 37, 69): berechnet man nämlich aus den Versuchen, die RAYMAN und SULZ bei 80° binnen 0 bis 58 Stunden ausführten (s. oben), den Geschwindigkeits-Coëfficienten $k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x}$, wobei A und x die Concentrationen bei Versuchsbeginn und zur Zeit t bedeuten, so findet man k nach

St. = 8	14	26	36	48	58
0,00025	0,00029	0,00076	0,00203	0,00523	0,01032,

und dieses rasche Ansteigen von k lässt sich theoretisch erklären, wenn man Rohrzucker als eine schwache Säure betrachtet, und Invertzucker als eine etwas stärkere, die in dem Maasse, in dem sie bei der Inversion entsteht, letztere beschleunigen müsste.

Zu analogen Anschauungen gelangte KULLGREN (Chz. 25, 399), gewann aber im Laufe seiner weiteren Untersuchungen die Ueberzeugung, dass auch die Annahme einer Dissociation des Zuckers zu keiner in quantitativer Hinsicht ausreichenden Erklärung führe, dass vielmehr noch ein weiteres Moment zu berücksichtigen sei, nämlich die Säurebildung (Z. Ph. 41, 407; Z. 53, 344). Beim Erwärmen einer Lösung von 9,37° Polarisation in reinem, kohlensäurefreiem Wasser auf 100° wurde (unabhängig vom Luftzutritte) gefunden, dass die Drehung wie folgt abnimmt, und zur Neutralisation von 10 ccm Flüssigkeit nachstehende Anzahl Cubikcentimeter 0,01-normaler Natronlauge nothwendig ist:

Minuten:	200	500	900	1000	1355	1650	1900	2100	2250	2350
Drehung:	+ 9,34	9,18	8,93	8,37	7,48	6,05	3,00	— 0,06	— 0,73	— 1,57
Zahl ccm:	0	0	0	0,01	0,07	0,11	0,21	0,25	0,37	0,53

Aus diesen Zahlen, denen es (namentlich weil nach WOHL im

Wasser, und auch im Zucker alkalimetrisch nicht mehr nachweisbare Spuren Säure enthalten sein können) freilich noch immer an Zuverlässigkeit fehlt, obwohl sie richtiger sind als die in Folge der Art der Versuchsanstellung mit Fehlern behafteten von RAYMAN und SULZ, und auch eine langsamere Zunahme des Inversions-Coëfficienten mit wachsender Zeitdauer zeigen als die von SMITH, schliesst KULLGREN, dass bei der Einwirkung des Wassers zwei Stadien zu unterscheiden sind: im kürzeren ersten, bis zu etwa 900 Minuten reichenden, erfolgt die Inversion sehr langsam, und wird eingeleitet durch die Wasserstoff-Ionen des Wassers, vielleicht auch durch die des Zuckers, — ohne aber auf Grund dieser Annahme ihrem Verlaufe nach völlig erklärbar zu sein; im längeren zweiten, nach Ablauf von etwa 900 Minuten beginnenden, wird die bis dahin neutrale Lösung merklich sauer, indem aus dem Invertzucker in einer annähernd dessen Betrage proportionalen Concentration Säuren entstehen, deren Menge mit der Zeit zunimmt, und die Inversion entsprechend stark beschleunigt. Eine dieser Voraussetzung gemäss abgeleitete Gleichung giebt den Verlauf des zweiten Stadiums genügend genau wieder, und lässt auch das Anwachsen des Inversions-Coëfficienten ersehen.

Die Möglichkeit eines Einflusses beim Kochprocesse entstehender Säuren hatte schon SMITH in Betracht gezogen (Z. Ph. 25, 160), jedoch vermochte er bei seinen Versuchen selbst nach über 1000 Minuten Kochzeit noch keine solchen nachzuweisen, und machte auch die Annahme, die Säure, z. B. Lävulinsäure, werde aus dem Rohrzucker selbst abgespalten; nach KULLGREN hingegen entsteht die Säure, einerlei ob Luft hinzutritt oder nicht, nur aus dem Invertzucker (doch ist eine solche Beobachtung weder neu, noch überraschend, wie dieser Autor meint). Mit der Theorie von der Inversion durch die Wasserstoff-Ionen des Wassers stimmte die merkwürdige, von SMITH nachgewiesene Thatsache gut überein, dass ein Zusatz mancher Neutralsalze (z. B. Natriumsuccinat, Natriumoxalat, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Chlorkalium), aber auch saurer Salze (saures Natriumsuccinat), in $^1/_{64}$-molecularer Lösung eine Art „Schutzwirkung" ausübte, d. h. alle Unregelmässigkeiten verschwinden, und die Inversion genau der Menge vorhandener Wasserstoff-Ionen entsprechend verlaufen liess; wie sie sich am besten mit der KULLGREN'schen Theorie vereinbaren liesse, bleibt noch auszuführen.

Den vorstehenden Darlegungen entgegen ist ROHLAND (Chz.

25, 1006) der Ansicht, die Zuckerinversion sei in keiner Hinsicht eine Ionen-, vielmehr durchaus eine moleculare Reaction; wie alle solche Reactionen zeige sie einen trägen, langsamen, leicht messbaren Verlauf, und erweise sich sehr empfindlich gegen Veränderungen der Temperatur, und gegen die Einflüsse von Zusätzen; gewisse Besonderheiten seien vielleicht darauf zurückzuführen, dass neben den normalen Wassermolecülen auch complexe in Reaction treten, z. B. die von WITT (Chz. 24, R. 125) vermutheten $8\,H_2O$.

Oxydationsmittel. Starke Oxydationsmittel zersetzen den Zucker vollständig. Beim Zusammenreiben mit überschüssigem, trockenem Bleisuperoxyd oder Chlorkalk tritt, unter stürmischer Erhitzung, Entzündung und Explosion ein (BÖTTGER, A. 30, 88); ähnlich wirken auch, nach VAUQUELIN (1796), MAUMENÉ, und CHANCEL, Silberoxyd, trockenes Silbernitrat, Bleinitrat, Kalium- und Natrium-Nitrat, Ammoniumnitrat, und Kaliumchlorat. Erhitzt man ein Gemenge von zwei Theilen Zucker, zwei Theilen Salpeter, vier Theilen Kalihydrat, und etwas Wasser rasch auf 140 bis 150°, so tritt Explosion ein; erhält man es aber erst längere Zeit bei 120 bis 140°, so kann die Zersetzung bei 200 bis 250° ruhig beendet werden, und liefert als Hauptproduct etwa 40 Proc. Essigsäure, und daneben 2 bis 3 Proc. Blausäure (CROSS und BEVAN, C. 93, 407). Ein Gemenge von 1 bis 2 g Zucker und 15 g eines Gemisches aus Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd (8:1) entzündet sich, vorsichtig erwärmt, bei 170° unter lebhafter, aber gefahrloser Verpuffung (STOHMANN, J. p. II, 19, 115); das Nämliche erfolgt nach CHANCEL auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure, wobei viel Chlordioxyd ClO_2 auftritt. Ammoniumnitrat zersetzt den Zucker bei 125° unter stürmischer Reaction und unter Entwickelung von viel Stickoxyd (MAUMENÉ, C. r. 79, 663); ähnlich wirkt, wie BROGNIART schon 1777 beobachtete, auch Kaliumnitrat. Mischungen von 23 Theilen Zucker, 49 Theilen Kaliumchlorat, und 28 Theilen gelbem Blutlaugensalze, oder von 25 Theilen Zucker, 50 Theilen Kaliumchlorat, und 25 Theilen Ferrocyankalium, sind wegen ihres eminent explosiven Charakters als „weisses Schiesspulver“ bezeichnet worden (AUGENDRE, D. 115, 379; 164, 123; POHL, D. 159, 421; 161, 317); ein Zusatz von Schwefel oder Kohle soll, nach HAFENEGGER, deren Brisanz noch steigern, und für die Mischungen von SCHINDLER (drei Theile Zucker, zwölf Theile Kaliumchlorat, und fünf Theile Kohle), sowie von CARLSON (24 Theile Zucker und 76 Theile Natriumperchlorat)

soll diese kaum jener des Dynamits nachstehen (Z. ang. 1897, 704). Als sog. Blitzpulver, die namentlich zur Moment-Photographie sehr geeignet sind, empfahlen VILLON und HARVEY (Chz. 12, R. 35) Gemenge von einem Theile Zucker, zwei Theilen Kaliumchlorat, und Magnesiumstaub, von zwei Theilen Zucker, 20 Theilen Kaliumchlorat, und acht Theilen Aluminiumstaub, sowie von zwei Theilen Zucker, 25 Theilen Kaliumbichromat, drei Theilen Ferrocyankalium, und zehn Theilen Aluminiumstaub; diese sind gleichfalls sehr explosiv.

Mischt man Zuckerstaub mit feinstem Eisenpulver und erwärmt bis 160°, so erfolgt nach VOLMER (Z. 45, 471 und 473) unter starker Gasentwickelung eine äusserst heftige Reaction, bei der ein Theil des Eisens rothglühend wird, ein anderer in Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 übergeht. Beim Erhitzen eines bei 105° getrockneten feuchten Breies aus Zucker und Eisenhydroxyd bis 160°, erfolgt ebenfalls heftige Zersetzung, und die Temperatur steigt auf 190°; erhitzt man nur bis 130°, so entsteht eine äusserst leicht entzündliche Substanz, vielleicht eine Eisenverbindung des Caramels; auf ähnliche Weise lässt sich auch eine analoge Kupferverbindung gewinnen, die, in Wasser suspendirt, prachtvoll smaragdgrün und hellroth fluorescirt.

Uebergiesst man feinkörnige, mit siedendem Wasser ausgewaschene Knochenkohle noch heiss mit concentrirter Zuckerlösung von 85 bis 95° C., so findet nach VENTZKE (J. pr. I, 57, 332) so heftige Oxydation statt, dass Caramelisation eintritt, grosse Mengen von Wasserdampf entweichen, und selbst Explosion stattfinden kann. Von Wärmeentwickelung ist aber stets auch die Absorption des Zuckers durch Knochenkohle aus reinen und salzhaltigen verdünnten Lösungen begleitet, über die VENTZKE (Z. 2, 133), SCHEIBLER (Z. 20, 219; 21, 325), SCHULZ (Z. 19, 528), und WALBERG (Z. 24, 855) nähere Angaben veröffentlichten.

Beim Kochen von Zuckerlösungen mit starken Oxydationsmitteln, z. B. mit den meisten der weiter oben genannten, mit Quecksilberoxyd, Quecksilbernitrat, Arsensäure, Vanadinsäure, Osmiumsäure, Kaliumchromat u. s. f. tritt ebenfalls Zersetzung ein, und es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure (STÜRENBERG, A. 29, 291; BUTLEROW, J. pr. I, 56, 274), nach MAUMENÉ auch Glykolsäure und Glykonsäure; beim Kochen in schwach alkalischer Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd scheidet sich nach HOFFMANN (B. 33, 1328) als Endproduct eine kleine Menge des basischen Mercaptides $C_2Hg_6O_4H_2$ ab, das als Anhydrid

eines Quecksilber-substituirten Aethanes, $(Hg.OH)(Hg_2O) \equiv C.C \equiv (Hg_2O)(Hg.OH)$, anzusehen ist. Mangansuperoxyd und Schwefelsäure geben viel Ameisensäure und Furol (GMELIN, P. I, 16, 55; DÖBEREINER, J. ph. II, 21, 646), Mangansuperoxyd und Salzsäure auch Chloral (STAEDELER, A. 61, 101), und Kaliumpermanganat hauptsächlich Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, und Oxalsäure (LIEBIG und PELOUZE, A. 19, 279; HEYER, A. ph. III, 20, 336 und Z. 32, 609). Oxydirt man Zucker mit 8 bis 12 Mol. Chromsäure, so erhält man stets Kohlensäure, Ameisensäure, und Oxalsäure neben einander, indem gleichzeitig die Reactionen

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 8\,CrO_3 + H_2O = 12\,H.COOH + 4\,Cr_2O_3$$

und

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12\,CrO_3 = 6\,C_2H_2O_4 + 6\,Cr_2O_3 + 5\,H_2O$$

verlaufen; wendet man aber 16 Mol. an, so resultirt gemäss der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 16\,CrO_3 = 12\,CO_2 + 11\,H_2O + 8\,Cr_2O_3$$

nur Wasser und Kohlensäure (HEYER, Z. 32, 609). Kaliumbichromat erzeugt, nach EDER (B. 12, 1206), viel Ameisensäure, nach MAUMENÉ auch Zuckersäure, und bei gemässigter Oxydation 4 bis 7 Proc. Furol (CROSS, BEVAN und BEADLE, B. 26, 2522). Ferrocyankalium, Eisenoxydalaun, sowie Molybdänsäure wirken ebenfalls zersetzend, besonders im Sonnenlichte (EDER, M. 6, 495; LONG, Am. 19, 638), ebenso auch die Oxyde (nicht aber die Hydroxyde) des Eisens, Nickels, Kobalts, und Chroms, jedoch nur in concentrirter, kochender, nicht alkalischer Lösung (SPUNT und SCHACHTRUPP, Chz. 17, R. 87). Letztere Angabe bedarf aber jedenfalls einer Einschränkung, denn es ist längst bekannt, und war z. B. bereits MICHAELIS (Z. 1, 487) geläufig, dass u. a. schon geringe Mengen Eisen- und Mangan-Verbindungen die Zersetzung des Zuckers, besonders in warmen und alkalischen Lösungen, merklich begünstigen, wie dies unter anderen Verhältnissen, und als für Oxydationsvorgänge aller Art zutreffend, auch VOLMER (Z. 45, 456), VILLIERS (C. r. 124, 1349), und MOISSAN (Chz. 21, 523) bestätigen konnten.

Durch Kupferoxydhydrat wird Rohrzucker in neutraler und alkalischer Lösung erst nach längerem Kochen zersetzt, d. h. wenn schon theilweise Inversion begonnen hat (HABERMANN und HÖNIG, M. 3, 651; Z. 33, 321); Kupfernitrat greift ihn dagegen rasch und heftig an (STÜRENBERG, A. 29, 291). Neutrale Kupfersulfatlösung wird durch concentrirte Zuckerlösung, entgegen einer

Angabe MAUMENÉ's (J. fabr. 27, 29), bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rascher reducirt, und zwar scheidet sich das metallische Kupfer krystallinisch ab; ist die Kupfersulfatlösung alkalisch, so erfolgt die Reduction schwieriger, und nur bei höherer Temperatur, auch fällt das Kupfer in amorpher Form aus (MONNET, Bl. III, 1, 83). FEHLING'sche Lösung wird durch reinen Zucker nicht reducirt; erst wenn in Folge andauernden Kochens Zersetzung eingetreten ist, beginnt sich etwas Kupferoxydul abzuscheiden.

TOLLENS'sche Silberlösung wird durch Rohrzucker in der Kälte, selbst bei stundenlanger Berührung, nicht verändert, veranlasst aber beim Erwärmen starke Reaction (Z. 32, 709); aus ammoniakalischer, mit Natronlauge versetzter Lösung erhielt SALKOWSKI (H. 4, 133) gleichfalls einen Silberspiegel. Erhitzt man einen Theil Zucker mit einem Theile festen Silbernitrates zwei bis drei Stunden auf 150 bis 155°, und löst dann in Wasser, so ist nach MAUMENÉ (J. fabr. 28, 48) viel Mannitsäure, Hexenensäure $C_6H_{12}O_7$, und Glykonsäure vorhanden; die beiden letztgenannten Säuren sind übrigens möglicherweise identisch. Ganz andere Ergebnisse liefert aber die gemässigte Einwirkung des Silbernitrates: Löst man 40 g Zucker (der 0,2 bis 0,6 Proc. Alkaliasche enthalten muss, weil sonst rasche Säuerung eintritt) und 40 g neutrales frisch geschmolzenes Silbernitrat in 100 ccm Wasser, erhitzt nach 24stündigem Stehen auf dem Wasserbade, — wobei keine Gasentwickelung eintreten, sondern nur ein schwacher Niederschlag ausfallen darf —, und concentrirt das Filtrat, so erhält man eine etwas alkalische, farblose, glasiger Phosphorsäure ähnliche Masse; fügt man zu deren Lösung überschüssiges Kochsalz, und verdunstet die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, oder versetzt man mit kalter Chlorcalciumlösung, und lässt das Filtrat unter Zusatz von starkem Alkohol über Aetzkalk stehen, so soll sich allmählich ein optisch inactiver Zucker, **Inaktose** genannt, abscheiden, der durch öftere Wiederholung der Alkoholfällung gereinigt werden kann. Die Inaktose ist ein farbloser Gummi, oder ein dicker weisser Syrup, löst sich leicht in Wasser, gar nicht in Alkohol, zeigt keinerlei Drehungsvermögen, bildet mit Kalk eine durch Kohlensäure leicht zersetzbare Verbindung, und wirkt erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren stark reducirend (MAUMENÉ, J. fabr. 28, 48; Z. 38, 57).

Kocht man 50 bis 60 ccm verdünnter Zuckerlösung unter Zusatz von 1 g feinsten Pulvers gewisser Metalle, besonders der

Platinmetalle, in einem Glaskolben mit Rückflusskühler, so erfolgt Inversion, Oxydation, und Bildung von Säuren (Ameisensäure, . . .), die wieder die Inversion beschleunigen (RAYMAN und SULZ, Z. Ph. 21, 486). Es wurden folgende Vergleichszahlen ermittelt, die aber, weil die völlige Reinheit des benutzten Wassers nicht feststeht, keine völlige Sicherheit bieten:

Nach Stunden	Wasser allein	Palladium	Rhodium	Platin
0	+ 11,90	+ 11,90	+ 11,90	+ 11,90
4	11,58	— 3,45	+ 9,37	10,88
9	9,00	—	— 1,32	4,00
12	5,92	—	— 3,04	0,74
15	2,35	—	— 3,72	— 1,67

Nach Stunden	Wasser allein	Osmium	Iridium
0	+ 11,80	+ 11,80	+ 11,80
4	11,67	8,73	11,64
8	11,34	3,56	11,62
12	9,74	— 1,16	11,50
16	5,26	— 2,94	10,07
20	0,25	— 3,54	10,06
24	— 2,53	—	8,38

Durch Palladium, Rhodium, Osmium, und Platin, und zwar in dieser Reihenfolge, wird also eine Beschleunigung der Zuckerzersetzung bewirkt, und der Eintritt der berechneten Enddrehung schon binnen 4, 15, 20 und etwa 25 Stunden herbeigeführt, während Iridium auffälliger Weise eine Verzögerung veranlasst. Analog den erstgenannten Metallen verhalten sich nach SULZ (Z. Ph. 33, 47) auch Silber und besonders Kupfer, so dass nach 16 Stunden Kochzeit schon deutliche Inversion und Säurebildung nachweisbar ist, desgleichen nach LINDET (Chz. 27, 1208) Blei und Zinn, während Eisen und Zink gleich dem Iridium zu einer Hemmung führen. PLZÁK und HUSEK (Chz. 27, R. 309) sind hingegen der Meinung, dass alle Metalle, wenn sie völlig rein sind, die Inversion begünstigen, wenngleich in sehr wechselndem Maasse, so dass z. B. Platin bei weitem dem Palladium überlegen ist, und dieses wieder ebenso dem Iridium. Nach RAYMAN und SULZ (Z. Ph. 22, 242) sollen diese Erscheinungen darauf beruhen, dass die Metallpulver die Ionisation (und daher auch das elek-

trische Leitungsvermögen) des Wassers erhöhen, während Ostwald (Z. Ph. 31, 262) als primäre Wirkung eine Oxydations-Katalyse, und als secundäre eine Hydrolyse durch die gebildeten Säuren annimmt; Plzák und Husek glauben, dass die Metallpulver entweder Hydroxyl-Ionen an sich ziehen, und so die Zahl der freien Wasserstoff-Ionen erhöhen, oder schon beim Trocknen an der Luft Oxyde bilden, die nachher in Lösung gehen und die Inversion beschleunigen; die Entstehung saurer oder alkalischer (vermuthlich colloidaler) Oxyde setzt auch Lindet voraus, und diese Hypothese hätte den Vorzug, auch für die verzögernde Wirkung gewisser Metalle eine Erklärung zu bieten.

Betreffs einer Angabe Traube's, der gemäss Zuckerlösung, mit fein vertheiltem Platin auf 150 bis 160° erhitzt, Alkohol und Kohlensäure liefern soll, ist Näheres nicht bekannt geworden.

Freier Sauerstoff ist ohne Einfluss auf neutrale Zuckerlösungen, von schwach sauren, und daher etwas Invertzucker enthaltenden, wird er aber leicht absorbirt, wobei viel Ameisensäure entsteht (Malaguti, A. ch. II, 59, 412); beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine 20procentige Lösung reinen Zuckers in reinstem Wasser wird, selbst beim Kochen in Glasgefässen, der Zucker im Verlaufe einiger Stunden nicht angegriffen (Rayman und Sulz, Chz. 21, R. 241); Sauerstoff in Gegenwart von Platinmohr ist unterhalb 60 bis 70° ohne Wirkung (Loew, B. 23, 865), bei höherer Temperatur erfolgt aber Oxydation zu Kohlensäure und Wasser (Gorup-Besanez, A. 125, 211). Ozon verändert den Zucker in neutraler Lösung nur allmählich (Rayman und Sulz, a. a. O.; Z. B. 22, 242), in saurer rascher (Fradiss, Bl. Ass. 16, 664), schnell und unter Bildung von Kohlensäure und Ameisensäure aber in alkalischer (Gorup-Besanez, a. a. O.; Fradiss, a. a. O.); ozonisirtes Terpentinöl ergiebt in alkalischer Lösung viel Oxalsäure (Berthelot, A. 58, 426). Hydroperoxyd bewirkt, besonders in Gegenwart von Spuren Eisensalzen, zunächst Inversion, und oxydirt dann den Invertzucker u. a. zu Glykoson (Morell und Crofts, S. 77, 1219); bei längerer Einwirkung, sowie höherer Concentration und Temperatur werden nach Vibrans (Z. 34, 561), Wurster (C. 87, 1195), Griggi (Chz. 19, R. 332), und Cotton (J. ph. VI, 10, 193) Kohlensäure, Ameisensäure, Aceton, Aldehyd und Humussubstanzen abgespalten, nach Vivien (Bl. Ass. 15, 164) auch Milchsäure, Buttersäure, und ein wachsähnlicher Stoff (?). Kastle und Clarke beobachteten hingegen selbst bei 100° nur

geringe Reaction zwischen Rohrzucker und Hydroperoxyd (Am. 26, 518).

Halogene. Auf festen Rohrzucker wirkt Chlor in der Kälte, selbst bei lange andauernder Berührung, nicht ein (LIEBIG, P. 15, 570); bei 100° dagegen erfolgt Zerfall, unter Bildung einer grossen Menge wasserlöslicher Humussubstanz. Dieselbe entsteht auch neben Kohlensäure und Salzsäure, wenn man einen raschen Chlorstrom in eine concentrirte Zuckerlösung einleitet; sättigt man aber langsam mit Chlor, neutralisirt mit Silberoxyd, und zerlegt mit Schwefelwasserstoff, so erhält man d-Glykonsäure (HLASIWETZ und HABERMANN, B. 3, 486), oder bei weiterer Einwirkung Kohlensäure, Oxalsäure, Chloressigsäure, und Chloroform. HERZFELD (N. Z. 9, 183) beobachtete auch etwas d-Zuckersäure.

Von überschüssigem Brom wird Rohrzucker unter Entwickelung von Kohlensäure und Bromoform $CHBr_3$ verkohlt; in verdünnter wässeriger Lösung erzeugt Brom d-Glykonsäure und d-Zuckersäure (HERZFELD, N. Z. 9, 183 und 200), nach GRIESHAMMER (A. ph. III, 15, 193) auch ein gummiartiges Kohlenhydrat, das bei der Hydrolyse mit Säuren Fruktose liefert.

Bei der Einwirkung von Jod auf Zuckerlösung erhält man Jodwasserstoff und Humusstoffe; Jod in Boraxlösung bewirkt theilweise Oxydation (ROMYN, F. 36, 350), Jod und saures kohlensaures Kalium geben Jodoform. Aus Jodkaliumlösung wird im Sonnenlichte Jod ausgeschieden (DURUELL, B. 8, 1470); mit flüssigem Fluor tritt bei —187° keine Reaction ein (MOISSAN und DEWAR, C. r. 136, 785); Fluorbor wird unter Schwärzung absorbirt (BERTHELOT, A. 38, 58).

Die Halogenverbindungen der Alkalimetalle geben nach PRINSEN-GEERLIGS bei andauerndem Kochen stets zu einer merklichen Inversion Anlass, die mit ihrem Dissociationszustande zusammenhängen dürfte, sowie mit dem Umstande, dass solche Salze in Berührung mit Zucker stets gewisse, wenn auch sehr geringe Mengen Alkalisaccharate und freie Säuren bilden, welche letzteren die Reaction einleiten (Z. 45, 320). SMITH (Z. Ph. 25, 144) beobachtete beim Kochen zehnprocentiger Zuckerlösung mit Chlorkalium in $^1/_{64}$-molecularer Lösung, nach zwei Stunden beginnende, und nach 22 Stunden fast vollständige Inversion, deren Verlauf aber ein ganz unregelmässiger war; erwärmt man concentrirtere Lösungen, z. B. von 300 g Zucker, 12 bis 32 g Chlorkalium, Chlornatrium, oder anderen Alkali-Halogenverbindungen, und 50 ccm Wasser auch nur auf 70°, so sind nach sechs Stunden schon

Säurebildung und starke Inversion nachweisbar, die aber vollkommen ausbleiben, wenn man auch nur minimale Alkalität (0,005) ertheilt (SCHUKOW, Z. 50, 296); nach WOHL mögen daher auch hier alkalimetrisch nicht mehr nachweisbare Spuren saurer Reaction in Frage kommen. Versuche, die KULLGREN anstellte, führten ihn ebenfalls zu der Ansicht, dass, wie schon das Wasser allein (s. oben), so auch die Salze zunächst stets säurebildend wirkten (durch Zersetzung des entstehenden Invertzuckers), dass also der Einfluss von Salzlösungen auf einer Combination der Einzelwirkungen von Wasser und Salzen beruhe (Z. Ph. 41, 407); bei stark hydrolysirten Salzen ist die Rolle der im Verlaufe der Reaction entstehenden Säure natürlich nur eine nebensächliche, bei schwach hydrolysirten dagegen erhält sie grosse Bedeutung, und tritt durch Beeinflussung der Inversions-Geschwindigkeit leicht kenntlich zu Tage.

Die Halogenverbindungen der Erd- und Schwermetalle bewirken bei 100° fast sämmtlich Inversion, die ersteren nur bei Gegenwart von Wasser; besonders kräftig und unter Bräunung wirken Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkalk, der alsbald zu Oxalsäure, Ameisensäure, und Kohlensäure weiter oxydirt (SCHONBRODT, C. r. 52, 107; BRÄUTIGAM, Chz. 25, R. 245), Chlorzink, Eisenjodür (BERTHELOT, A. 38, 57), und Zinnchlorür (MAUMENÉ, C. r. 39, 442), so dass sich z. B. Zuckerlösung, die mit 0,5- bis 1 procentiger Chlorzinklösung auf dem Wasserbade erwärmt wird, schon nach Kurzem völlig in Invertzucker verwandelt zeigt (ERWIG und KOENIGS, B. 22, 2213). Die Chlorüre, Bromüre, und Jodüre des Eisens und Mangans, sowie die Chloride des Bleies, Cadmiums und Quecksilbers invertiren, namentlich im Sonnenlichte und bei Luftzutritt, Zuckerlösungen schon in der Kälte, so dass z. B. die Polarisation einer Lösung von 63 g Zucker und 13,4 g Eisenjodür in 100 ccm von +81,15° binnen 16, 21, und 30 Wochen auf +6,66°, —4,36°, und —13,10° sinkt; bei 100° dagegen ist die Inversion schon nach 90 Minuten eine vollständige, und zwar schreitet sie ganz regelmässig, dem WILHELMY'schen Gesetze (s. unten) entsprechend, fort (LONG, Am. 18, 120; 19, 683). Aluminium-, Chrom-, und Eisenchlorid verursachen, besonders in alkalischer Lösung, rasche Zersetzung, wobei die beiden letzteren reducirt werden; Goldchlorid scheidet beim Kochen rothes metallisches Gold in glänzenden Flittern ab, und oxydirt den Zucker theilweise zu d-Glykonsäure (MAUMENÉ). Auf dieselbe Weise fallen aus Platinchlorid Platinmohr, und aus den

Salzen des Quecksilbers und Silbers diese Metalle aus (Casasecca, C. r. 32, 686); die Reduction des Bromsilbers im Sonnenlichte wird durch Gegenwart von Zucker bemerkenswerther Weise verzögert (Hübl, Z. Ph. 33, 248).

Auch organische Chloride wirken zersetzend; erhitzt man Zucker mit Chlorkohlenstoff, CCl_4, in geschlossenem Rohre auf 100°, so wird er, unter Entwickelung von Kohlensäure, vollständig in Humusstoffe verwandelt (Nicklès, C. r. 61, 1053).

Ammoniak und Alkalien. Die unter dem Einflusse des Ammoniaks aus Zucker entstehenden Körper sind sehr verschieden beschrieben worden. Thénard (C. r. 52, 444) erhielt durch Einwirkung trockenen Ammoniaks bei 140° die Körper $C_{33}H_{86}N_4O_3$ und $C_{27}H_{20}O_8N_4$ in braunen, amorphen Flocken; Schonbrodt (C. r. 52, 1071) gewann aus ihnen mittelst Phosphorsäureanhydrid eine basische Substanz $C_{24}H_{13}N_3O_9$, die er Zuckernitril nennt. Laborde (C. r. 78, 82) erhielt durch Behandeln von Zucker mit trockenem Ammoniak eine anfangs wachsartige und opalisirende Masse, die langsam an Consistenz verlor und wieder flüssig wurde, und 7,83 Proc. Ammoniak enthielt, das an der Luft bald entwich. Durch Auflösen von Zucker in Ammoniakwasser entsteht binnen längerer Zeit eine gelbe, zerfliessliche, in Wasser unlösliche Substanz (Payer, D. 161, 159); beim Erhitzen von Zucker mit Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 150° erhielt Schützenberger (A. 104, 65) eine zerfliessliche, gummöse, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, die bei der Kalischmelze, nicht aber beim Erhitzen mit Kalk, viel Ammoniak entwickelte.

Metallisches Kalium oder Natrium zersetzen den Zucker in der Wärme unter Lichtentwickelung, wobei Kohlenstoff abgeschieden, und Caramel, sowie Alkali, gebildet wird (Gay-Lussac, A. ch. II, 41, 398). Nach Rosenfeld (B. 23, 3147) lässt sich 1 Mol. Zucker mit 2 Mol. Natrium, bei völligem Ausschlusse von Feuchtigkeit, unzersetzt innig verreiben; berührt man aber das Gemenge mit einem feuchten Glasstabe, oder lässt man feuchte Luft zutreten, so erfolgt sogleich Entzündung unter Flammenbildung und Abscheidung von viel Kohle; ein Gemenge von 1 Mol. Zucker und 0,2 Mol. Natrium, in ein Stanniolhütchen eingeschlossen und entzündet, brennt unter starkem Rauche ähnlich wie eine Pharaoschlange ab.

Beim Schmelzen mit Aetznatron liefert der Zucker Wasserstoff, Methan, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton, und Furanderivate (Gottlieb, A. 52,

121); die Kalischmelze ergiebt bei 120 bis 150° viel Milchsäure und Essigsäure, bei 250 bis 350° vorwiegend Essigsäure (MAUMENÉ; ISAAC, N. 66, 39), und ausserdem auch etwas Acetol (EMMERLING und LOGES, B. 16, 837). Kocht man Zucker anhaltend mit höchst concentrirter Kalilauge, so entstehen bei 110° 7 bis 8 Proc., bei 150 bis 200° 46 Proc., und bei 200 bis 250° 33 Proc. an Essigsäure, und daneben 2 bis 3 Proc. Wasserstoff und 12 bis 13 Proc. Oxalsäure; bei starkem Ueberschusse an Kalilauge, und namentlich bei gleichzeitiger Gegenwart oxydirender Stoffe (z. B. Eisenoxyd), kann aber der Procentsatz an Essigsäure bis zum Doppelten des genannten ansteigen. Natronlauge wirkt bei weitem langsamer und schwächer als Kalilauge (CROSS und BEVAN, C. 93, 407). Beim Kochen von Zucker mit gewöhnlicher starker Kali- oder Natronlauge im Ueberschusse erhält man Ameisensäure, Milchsäure, und Humussäuren (HOPPE-SEYLER, B. 4, 347), letztere aber nur bei Luftzutritt (HOPPE-SEYLER, H. 13, 66); bei grösserer Verdünnung, z. B. noch bei Anwendung von 2,5 Mol. Kalium- oder Natriumhydroxyd auf 100 g Zucker, tritt jedoch selbst bei längerem Kochen keine Veränderung ein (SOSTMANN, Z. 22, 173; BERENDES, Z. 22, 291; EISSFELDT und FOLLENIUS, Z. 27, 727; DUBRUNFAUT, S. ind. 14, 8; BODENBENDER, Z. 36, 12), vielmehr zeigt der Zucker, selbst wenn die Temperatur bis 120° ansteigt, vollkommene Beständigkeit, wie dies bereits PELIGOT (C. r. 5, 26) und HOCHSTETTER (J. pr. I, 29, 3) richtig bemerkten. Gegenüber den Alkalicarbonaten verhält er sich ganz ebenso (DAUBRAWA, Z. 15, 507; DEGENER, D. Z. 23, 1766; SMITH, Z. Ph. 25, 144); beim längeren Stehen von Zuckerlösungen mit Alkalien oder deren Carbonaten bei 40° wird keine Milchsäure gebildet (MAUMENÉ; NENCKI und SIEBER, J. pr. II, 24, 503).

Betreffs der Halogenverbindungen der Alkalien ist bereits weiter oben berichtet worden; die Sulfate wirken nach SMITH (Z. Ph. 25, 144) beim Kochen in $^1/_{64}$ mol. Lösung auf zehnprocentige Zuckerlösung binnen 12 Stunden ganz merklich, binnen 18 Stunden sehr stark invertirend (bis zu 50 Proc.); organische Alkalisalze verhalten sich verschieden, so z. B. zeigt Natriumsuccinat unter obigen Umständen binnen 5 bis 25 Stunden keine Reaction, Natriumoxalat nach 6 Stunden noch keine, nach 22 Stunden eine geringe. Hinsichtlich der Erklärung dieser Erscheinungen ist auf das oben Gesagte zu verweisen.

Metallisches Calcium zersetzt Zuckerlösung rascher als Wasser, da das entstehende Oxydhydrat in ersterem Falle gelöst bleibt

(MOISSAN, A. ch. VII, 18, 298). Löscht man 3 bis 5 ccm grosse Stücke frischen, gut gebrannten Aetzkalkes unter stetem Umrühren in einem bis zehn Theilen Zuckerlösung von 0,1 bis 20 Proc., so tritt keine Zersetzung und keine Bildung von Caramel ein, und Anfangstemperaturen von 17 bis 70° C. steigen nicht höher als bis zu 78 bis 102° C., und zwar annähernd proportional der jedesmaligen Concentration (STOLLE, C. Z. 9, 177). Beim Erwärmen unter Luftabschluss greift Kalkhydrat Zuckerlösung nicht an (PELOUZE, A. ch. II, 48, 301), wohl aber beim Kochen an der Luft (DANIELL, A. ch. II, 10, 219); doch ist hierbei, nach 24 und selbst 48 Stunden, die Zersetzung, DUBRUNFAUT's, KUHLMANN's, und SOUBEYRAN's Beobachtungen zufolge, geringer als jene beim Kochen neutraler Zuckerlösungen, die innerhalb dieser Zeit schon stark zu invertiren und zu säuern beginnen. Nach DAUBRAWA (Z. 15, 507), DEGENER (Z. 32, 368), und LIESSE (Bl. Ass. 10, 566), wird desto mehr Zucker zerstört, je länger, und bei je höherer Temperatur gekocht wird; der Kalk ist dann durch Kohlensäure nicht mehr vollkommen fällbar, die Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag, und es sind in ihr caramelartige, jedoch nicht reducirende Substanzen vorhanden. Eine höhere Concentration der Zuckerlösung befördert, nach LIESSE, die Zersetzung nicht; auch HERZFELD (Z. 40, 280) konnte eine solche, bei kurzem Kochen concentrirter Zuckerlösung mit 2 Proc. Aetzkalk bei 120°, nur in geringem Maasse beobachten, und erst bei noch höherer Temperatur entstanden schwach rechtsdrehende Ueberhitzungsproducte, die aus FEHLING'scher Lösung einen dicken grünen Niederschlag abschieden, SOLDAINI'sche aber nur wenig reducirten. Kocht man hingegen 250 g Zucker mit 250 g trocken gelöschtem Kalkpulver und 1500 g Wasser, unter Durchleiten eines Luftstromes, anhaltend bei 110 bis 120°, so ist nach 21 Tagen aller Zucker verschwunden, und es sind nur Essigsäure und andere organische Säuren vorhanden; bei Luftabschluss erfolgt eine ähnliche Zersetzung, und auch beim Kochen von 250 g Zucker nebst 250 g Kalk und 1000 g Wasser zeigen sich nach drei Tagen schon 2 bis 3 Proc. des Zuckers völlig zerstört (NIEDSCHLAG, D. Z. 12, 159). BEYTHIEN und TOLLENS (Z. 39, 918), sowie TOLLENS und SCHÖNE (Z. 50, 978) erhielten, beim Kochen von 40 g Zucker mit 90 g Kalkhydrat und 1000 g Wasser auf dem Wasserbade nach drei Tagen, und beim Erwärmen auf 125 bis 128° schon nach vier Stunden, eine nicht unbeträchtliche Menge Milchsäure; diese, und bei höherer Temperatur viel Essigsäure, beobachtete

auch ISAAC (N. 66, 39). Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Kochen der Rübensäfte mit Kalk eine Hauptquelle der Milchsäure ist, die sich in den Producten der Zuckerfabrikation vorfindet, und deren Menge in der Melasse 0,5 Proc. betragen kann (TOLLENS, Z. 39, 922), in sogen. Melasseschlempe aber 3 Proc. und mehr (HERZFELD, Z. 51, 730).

Bei Anwendung von Baryt oder Strontian an Stelle von Kalk sind die Zersetzungen, unter den von NIEDSCHLAG eingehaltenen Verhältnissen, etwa doppelt so gross; auch hierbei erhielten TOLLENS und BEYTHIEN viel Milchsäure. Bis 80 Proc. der letzteren (vom Zuckergewichte) wird aber, neben etwas Kohlensäure und Oxalsäure, gebildet, wenn man einen Theil Zucker mit drei Theilen Barythydrat und etwas Wasser auf 150° erhitzt (SCHÜTZENBERGER, B. 9, 448).

Schwefel. Beim Destilliren von Zucker mit Schwefel bilden sich nach HLASIWETZ (W. 5, 184) nur Schwefelwasserstoff und Furanderivate; durch starkes Erhitzen mit Natronlauge und Schwefel entsteht eine braune, schlackenartige, nach Mercaptan riechende Masse, die sich in Wasser mit dunkler Farbe löst, und von Metallsalzen graphitgrau gefällt wird. Beim Erhitzen mit Natriumsulfhydrat auf 150° erhält man Aethylmercaptan; Ammoniumsulfid erzeugt bei 130° ein stickstofffreies Oel, das 27 Proc. Schwefel enthält, und löslich in Alkohol und Aether, aber unlöslich in Wasser ist (THÉNARD, C. r. 56, 832).

Phosphor. Zuckerpulver, mit Phosphor gemischt, giebt, im Sonnenlichte binnen 24 Stunden, im Finstern langsamer, eine teigige, anfangs rothe, später schwarze Masse, wobei sich Kohlenstoff abscheidet, und neben Caramelin viel phosphorige Säure gebildet wird (VOGEL, J. ph. I, 1, 106). Phorphorsäureanhydrid wirkt in der Kälte nicht auf Zucker ein, und liefert beim Erwärmen nur humusartige und harzige Substanzen.

Kohlensäure. Während trockene Kohlensäure trockenen Zucker in keiner Weise verändert, übt sie auf ihn bei Gegenwart von Wasser eine invertirende Wirkung aus, die zwar in der Kälte und bei gewöhnlichem Drucke nur sehr schwach ist (MALAGUTI, J. ph. II, 21, 447; LUND, B. 9, 277), in der Wärme und unter starkem Drucke aber erheblich intensiver wird (MAUMENÉ). Nach SCHEIBLER (Z. 23, 397) ist längeres Erhitzen von Zucker mit kohlensäure-gesättigtem Wasser in einer zugeschlossenen Röhre bei 100° eine vortreffliche Methode zur Darstellung reinen Invertzuckers. Nach LIPPMANN (B. 13, 1823; Z. 30, 812) wird

zwar eine bei 17° mit Kohlensäure gesättigte Zuckerlösung bei dieser Temperatur erst nach 150 Tagen vollkommen invertirt, unter 6 bis 10 Atm. Druck sollte aber die Reaction in der Kälte binnen einigen Wochen, und beim Kochen binnen einer Stunde vollendet sein; auch FOLLENIUS (N. Z. 16, 201) beobachtete, dass beim Zerstäuben siedender Zuckerlösung durch einen mit 4 Atm. Druck arbeitenden Kohlensäure-Injector in ein mit Kohlensäure von $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Atm. Spannung gefülltes Gefäss, vollständige Umwandlung in farblosen, sehr rein schmeckenden Invertzucker stattfinde, und begründet hierauf ein Verfahren zur Fabrikation des Invertzuckers im Grossen. VIER (Z. 39, 740) konnte indessen diese Angaben nicht bestätigen; bei ein- bis vierstündigem Erhitzen von 20procentiger Zuckerlösung mit Kohlensäure von 4,5 Atm. Spannung auf 100°, wobei die Spannung bis 9 Atm. stieg, trat nur minimale Inversion ein, und bei 7,5 und 13 Atm. Spannung wurde bei 26 bis 30° C., sowie bei 65° C., ebenfalls kein besseres Resultat erzielt; auch nach ECKLEBEN (Z. 40, 817) fördert Kohlensäure die Inversion nur dann, wenn sie minimale Mengen anderer freier Säuren (z. B. nur 0,01 Proc. Essigsäure), oder solcher Salze (z. B. Chlornatrium) enthält, aus denen sie nach den Gesetzen der Massenwirkung etwas Säure frei zu machen vermag. FOLLENIUS hielt dem gegenüber an der Richtigkeit seiner Behauptungen fest, und auch MAUMENÉ bestätigte wiederholt (J. fabr. 31, 46), er habe Zuckerlösungen mit reiner Kohlensäure so vollständig invertiren können, dass die Rechtsdrehung von + 100° in eine Linksdrehung von — 44° übergegangen sei. Eine merkliche Einwirkung von Kohlensäure schon bei 38° und unter gewöhnlichem Drucke nahm, nach einer Angabe von MAQUENNE, neuerdings auch BOURQUELOT wahr, desgleichen bei 100° KULLGREN (Z. Ph. 41, 415).

Einer Bemerkung von DUBRUNFAUT zufolge, auf die vielleicht auch eine Aeusserung von MOHR hinzielt, soll es auf der invertirenden Kraft der Kohlensäure beruhen, dass der Champagner, obwohl er nach der Gährung mit Rohrzucker versetzt wird, später nur Invertzucker enthält. Dem oben Angeführten nach erscheint diese Deutung jedenfalls zweifelhaft, um so mehr, als auch Rohrzucker, den man gewöhnlichen Weinen zusetzt, allmählich invertirt wird, und hierbei in erster Linie die nach WINDISCH niemals fehlenden Reste Invertin, in zweiter die Säuren des Weines, namentlich die Weinsäure, in Frage kommen MORITZ, L. J. 1884, 929 und Z. 35, 145; OMEIS, Chz. 13, 971

und C. 98b, 587; OSSOWSKY, C. 93b, 1107; KOENIG und KARSCH, F. 34, 1).

Nach FOLLENIUS' Verfahren im Grossbetriebe dargestellten Invertzucker fand JODLBAUER (Z. 38, 308) nicht vollkommen vergährbar; es hinterblieb stets ein stark linksdrehender Rückstand im Betrage von 2 bis 3 Proc.

Salzsäure. Gasförmige Salzsäure verwandelt den Zucker in ein Gemenge von Ulminsäure und Caramelin (BOULLAY, Z. ph. II, 16, 172); durch concentrirte wässerige Salzsäure wird er völlig verkohlt, durch verdünnte rasch invertirt, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei, wie schon oben erwähnt, nach GILLOT (C. 1901, 377) das Licht fördernd wirken soll. Lässt man eine Lösung von 19 g Zucker und 10 ccm 38procentiger, oder 20 ccm 20procentiger Salzsäure zu 100 ccm, 10 bis 12 Stunden stehen, so tritt vollkommene Inversion ein (URECH, B. 13, 1696; BORNTRAEGER, Z. ang. 1893, 600 und 1894, 351; MATEGCZEK, Chz. 21, 465); dies erfolgt auch in alkoholischer Lösung, und bei längerem Stehen dieser an einem kühlen Orte scheidet sich (bei genügender Concentration) der Traubenzucker allmählich krystallinisch aus. In der Wärme genügen schon sehr geringe Mengen Salzsäure zur Inversion; nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 229) ist diese vollständig, wenn man z. B. 9,5 g Zucker mit 800 ccm Wasser und 100 ccm $^1/_5$-Normalsäure (also Salzsäure von 0,09 Proc.) 30 Minuten auf 100° erhitzt, und nach MAUMENÉ (J. fabr. 31, 46 und 32, 39) braucht man sogar eine Lösung von einem Theile Zucker in fünf bis sechs Theilen Wasser nur mit 0,001 Proc. Salzsäure höchstens fünf Minuten lang zu kochen, um die Rechtsdrehung von + 100° in eine Linksdrehung von — 44° übergehen zu sehen (?). Wie schon WILHELMY (P. I, 81, 413) und OSTWALD (J. pr. II, 29, 391) hervorhoben, und WOHL (B. 23, 2088), sowie ECKLEBEN (Z. 40, 817) bestätigten, hängt die Inversion nur vom Verhältnisse zwischen den Mengen der Säure und des Wassers, nicht aber von der Menge des anwesenden Zuckers ab (s. unten); trägt man daher in heisse verdünnte Salzsäure, z. B. $^1/_{20}$-Normalsäure, Zucker bis zur Syrupdicke ein, so erhält man concentrirte, sehr säurearme Invertzuckersyrupe, und selbst eine 92,6 procentige Zuckerlösung giebt, mit 0,01 Proc. Salzsäure eine Stunde bei 105 bis 110° geschmolzen, eine gelbliche, stark hygroskopische, bonbonähnliche Masse wasserfreien Invertzuckers.

Bei fortgesetztem Kochen einer Zuckerlösung mit Salzsäure tritt Zersetzung ein, deren Hauptproducte Ameisensäure, Lävulin-

säure, und Humusstoffe sind; bei Anwendung zwölfprocentiger Salzsäure, am besten im Wasserstoffstrome bei 110°, entweicht aber ausserdem auch Kohlensäure (bis zu 1 Proc.) und ziemlich viel Furol (BERTHELOT und ANDRÉ, C. r. 119, 711; WINDISCH, Chz. 24, R. 7; TOLLENS, KRÖBER und RIMBACH, Z. ang. 1902, 508). Durch 17 stündiges Erhitzen von 10 g Zucker mit 50 g Wasser, 5 g Salzsäuregas enthaltend, gewannen CONRAD und GUTHZEIT aus je 100 Theilen Zucker 13,80 bis 15,29 Theile Ameisensäure, 33,20 bis 34,81 Theile Lävulinsäure und andere Säuren, 15,41 bis 18,90 Theile Humusstoffe, und 14,52 bis 20,60 Theile Glykose; zuerst und vorzugsweise wird die Fruktose zerstört, aber auch der Traubenzucker wird bei so langer Kochdauer schon merklich angegriffen, und dadurch die Menge der Lävulinsäure erheblich vermehrt (B. 18, 439; 19, 2569 und 2578; Z. 35, 313). Bringt man auf die nämliche Zuckermenge (20 g) wachsende Mengen Salzsäure zur Einwirkung (50 ccm, enthaltend 4,49, 5,11, 9,40 g Salzsäuregas), so wird auch mehr Huminsubstanz abgeschieden (3,65, 4,80, 5,40 g), und mit zunehmender Concentration der Säure wird diese reicher an Kohlenstoff (CONRAD und GUTHZEIT, B. 19, 2849).

Mit dem Sammelnamen Huminsubstanzen pflegt man die braunen bis schwarzen, amorphen, in chemischer Hinsicht noch sehr wenig erforschten Körper zu bezeichnen, die zuerst (1786) ACHARD aus dem Torfe und der Ackerkrume isolirte, und die bei vielen chemischen und physiologischen Zersetzungsprocessen, und zwar nach KOSTYTSCHEFF (A. a. 17, 17) auch bei solchen, die gewissen Mikroorganismen zuzuschreiben sind, vorkommen und auftreten. Sie finden sich in grösserer Menge, und zwar auch als Erzeugnisse langsam verlaufender Oxydationsprocesse (BENNI, C. 97, 31), vielleicht auch als Abkömmlinge der Gerbsäurederivate absterbender Pflanzentheile, oder als Producte gewisser Pflanzenkrankheiten, in manchen Pilzen, z. B. in Polyporus-Arten bis zu 10 Proc. der Trockensubstanz (KAMERLING, D. Z. 28, 1289), im faulen Holze (HOPPE-SEYLER, H. 13, 66; BRACONNOT, A. ch. II, 12, 190; LEFORT, Z. ch. 1867, 669; LIEBERMANN und LETTENMAYER, B. 7, 408; DETMER, L. V. 14, 267), sodann in der Braunkohle (HOPPE-SEYLER, H. 13, 108), in manchen Gewässern (BERZELIUS, P. 29,3 und 238), im Torfe (GREGORY, A. 41, 365), und im sog. Dopplerit, einem in manchen Torflagern vorkommenden Minerale, das wesentlich aus den Calcium- und Magnesiumsalzen gewisser Humussäuren besteht (MAYER, L. V. 29, 313;

Demel, M. 3, 763; Harz, Chz. 12, R. 168; Früh, „Ueber Torf und Dopplerit“, Zürich 1883), zum Theile aber auch aus den freien Säuren selbst (Claessen, Chz. 22, 523; Demel, Chz. 22, 558; Immendorff, C. 1902 b, 907); sie bilden sich ferner bei der Elektrolyse verdünnter Ammoniak- und Aetzkali-Lösungen mittelst Retortenkohle (Millot, Bl. II, 33, 263), bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Pyrogallol, Protocatechusäure, und ähnliche Stoffe (Hoppe-Seyler, H. 13, 100), bei der andauernden Behandlung von Eiweissstoffen mit Säuren (Hart, H. 33, 347; Panzer, H. 33, 131), sowie endlich beim andauernden Kochen von Kohlenhydraten, namentlich Zuckerarten, mit Säuren. Als Zersetzungsproducte der letztgenannten Stoffe treten sie möglicherweise auch zuweilen im Harne auf (Salkowski, H. 17, 228). Alle diese Humusstoffe werden in der Regel für identisch, oder mindestens für nahe verwandt angesehen, wenngleich verschiedene Forscher sich ausdrücklich hiergegen ausgesprochen haben (Eggertz, C. 89, 343; Sostegni, L. V. 32, 9; André, Bl. III, 21, 497; Snyder, C. 98 b, 935), und dies mit um so grösserem Rechte, als selbst ihre Einheitlichkeit in fast allen Fällen noch eine fragwürdige ist (Sestini, C. 1902, 182). Zudem ist es auch von den relativ am besten untersuchten Humusstoffen, den aus Zucker gewonnenen, bekannt, dass sie je nach der Menge, Concentration, und Temperatur der angewandten Säure, und je nach der mehr oder minder beschränkten Freiheit des Luftzutrittes, in sehr verschiedenen Modificationen erhalten werden, deren Zusammensetzung zwischen 62,3 bis 66,5 Proc. Kohlenstoff und 3,7 bis 4,6 Proc. Wasserstoff schwankt (Conrad und Guthzeit, B. 19, 2850). Manche von ihnen zersetzen sich schon im diffusen Lichte, unter Sauerstoffabsorption, Kohlensäureabgabe, Gelbfärbung, und Bildung löslicher Producte (Berthelot und André, C. r. 114, 41), andere entwickeln beim Trocknen schon bei 100 bis 110° Kohlensäure, Wasser, und Ameisensäure (Sestini, G. 10, 240), endlich zeigen sie fast alle grosse Veränderlichkeit durch Mikroben, für die sie treffliche Nährböden darstellen (Beddies, Chz. 23, 646; Reinitzer, Bot.-Ztg. 58, 59), sowie ein starkes Absorptionsvermögen für Ammoniak und für Salze jeder Art, und erschweren durch diese Umstände die Ermittelung richtiger Formeln in ausserordentlicher Weise. Noch weniger als über ihre Zusammensetzung kann über ihre Natur ausgesagt werden, und wenn z. B. Reinitzer (a. a. O.) diese, hauptsächlich wohl auf das zuweilen vorhandene Reductionsvermögen hin, als eine Aldehydharz-artige bezeichnet, so lassen

sich bestimmtere Anhaltspunkte für eine derartige Hypothese kaum gewinnen.

Nach den Untersuchungen von MULDER (J. pr. I, 21, 203; 32, 331), STEIN (A. 30, 84), MALAGUTI (A. ch. III, 54, 507), SESTINI (G. 10, 121, 240, 355), und HOPPE-SEYLER (H. 13, 93) kann angenommen werden, dass beim 24- bis 36 stündigen Kochen von einem Theile Zucker mit drei bis vier Theilen Salzsäure von 20 bis 25 Proc. wesentlich vier Substanzen gebildet werden: Ulmin und Humin, Ulminsäure und Huminsäure, deren Zusammensetzung nach MULDER $C_{40}H_{32}O_{16}$, $C_{40}H_{30}O_{15}$, $C_{40}H_{28}O_{12}$, $C_{40}H_{24}O_{12}$, nach STEIN $C_{24}H_{16}O_8$, $C_{24}H_{18}O_9$, $C_{24}H_{12}O_6$, $C_{24}H_{14}O_7$ ist.

Ulmin und Humin, mit verdünnten Säuren abgeschieden, zeigen nach FRÜH (a. a. O.) zunächst feinste, ovale, blass- bis rothgelbe Kügelchen von 0,001 mm Durchmesser, die sich in lebhafter BROWN'scher Bewegung befinden, durch Apposition allmählich zu grösseren Gebilden von $^1/_{150}$ bis $^1/_{600}$ mm Durchmesser wachsen, und sich schliesslich zu gitterartigen homogenen Plättchen verschmelzen; einzelne solche, jedoch weniger homogene Plättchen, sowie einzelne schöne Kugeln von $^1/_{300}$ bis $^1/_{400}$ mm Durchmesser, die sehr charakteristische Quetschfiguren aufweisen, sind jedoch auch schon von Anfang an vorhanden. Mit concentrirten Säuren abgeschieden, bilden Ulmin und Humin feine, nach dem Trocknen tief mattschwarze Körnchen und homogene Platten, denen nur einzelne hellere, nach dem Trocknen gelbbraune Kügelchen, von $^1/_{600}$ mm Durchmesser, beigemischt sind.

Ulmin und Humin sind in Wasser wenig, in Alkohol und kalten Alkalien gar nicht löslich, und quellen mit heissen Alkalien schwierig und langsam zu schlüpfrigen Massen auf, die wesentlich Alkalisalze der Ulmin- und Huminsäure enthalten (HOPPE-SEYLER, H. 13, 66). Mit Salzsäure destillirt liefern sie, wie sämmtliche Huminsubstanzen, Furol, und zwar in einer Menge, die 0,2 bis 2,1 Proc. Pentosanen entspricht; der hieraus von SOSTEGNI und SESTINI (C. 98, 664; L. V. 51, 153) gezogene Schluss, dass sie solche Mengen Pentosane oder Pentosen auch wirklich enthalten, ist aber insofern unsicher, als (wie oben angegeben) schon der Rohrzucker selbst nach BERTHELOT, ANDRÉ, und WINDISCH, mit Salzsäure destillirt, relativ viel Furol ergiebt.

Ulminsäure und Huminsäure bestehen, nach FRÜH, aus mikroskopischen homogenen Plättchen, die getrocknet ein glänzendes, chokoladenbraunes, das Licht wie Glimmer reflectirendes, leicht abfärbendes Pulver darstellen; sie lösen sich wenig in

kaltem, etwas in heissem Wasser, ziemlich leicht in den Lösungen gewisser Phosphate, z. B. Ammoniumphosphat (Detmer, L. V. 14, 267), sowie in Seifenlösung (Borntraeger, C. 93, 486), und sehr leicht in fünfprocentiger Kalilauge, aus der Mineralsäuren sie in Form amorpher, in Alkohol unlöslicher Gallerten wieder ausfällen. In der Kälte lösen sie sich auch unzersetzt in unterchlorigsauren Alkalien, beim Erwärmen tritt aber unter heftiger Gasentwickelung Zerfall ein, und es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Mellithsäure, Choroform, und ein prächtig rother, nicht näher untersuchter Stoff (Früh; Bartoli und Papasogli, G. 15, 446); dieselben Substanzen erhält man bei der Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, das unter bestimmten Bedingungen zur Titration gelöster Huminstoffe dienen kann (Faber und Aschmann, Chz. 23, 61). Gegen schmelzendes Kali verhalten sich Ulmin- und Huminsäure sehr resistent; erst bei 240 bis 250° werden sie angegriffen, und ergeben dann Brenzcatechin, Protocatechusäure, Oxalsäure, fette Säuren, darunter Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, und Palmitinsäure, sowie einen grösseren Procentsatz Hymatomelansäure (Demel, M. 3, 769; Udránszky, H. 11, 537 und 12, 33; Hoppe-Seyler, H. 13, 66). Die letztere, $C_{26}H_{20}O_9$ oder $C_{26}H_{22}O_9$, stellt eine braune, amorphe, hygroskopische Masse dar; aus alkalischer Lösung durch Säurezusatz frisch abgeschieden, ist sie eine leicht in Alkohol, wenig in Wasser, gar nicht in Aether lösliche Gallerte, nach dem Verdunsten der alkalischen Lösung aber verbleibt sie als braune, bei 100° schmelzende Masse, die sich nunmehr auch in Alkohol nicht löst, und beim Erhitzen mit fünf Theilen Aetzkali auf 140°, Ameisensäure, Essigsäure, und etwas Protocatechusäure ergiebt (Hoppe-Seyler, a. a. O.).

Nach Mulder und Früh (a. a. O.) bildet die Huminsäure verschiedene Alkalisalze, deren einige in Wasser und in überschüssigem Alkali schwer löslich, andere in Wasser leicht löslich sind, und in diesem aufgelöste Metall- und Erdalkalisalze ausfällen; Dumont fand sie zum Theil dialysirbar (C. r. 124, 1051). Injicirt man sie in mässiger Menge z. B. Kaninchen, so werden sie rasch entfärbt und im Harne als Melanogene ausgeschieden (Kobert und Helmann, Centr. f. innere Medicin 23, 41). Die Erdalkali- und Metallsalze der Huminsäure sind in Wasser vollkommen unlöslich. Ammoniak wird nach Udránszky (H. 12, 42) von feuchter und von gelöster Huminsäure in erheblicher Menge gebunden, wobei sich nach Eggertz (C. 89, 343), André (C. r.

127, 414), DOJARENKO (L. V. 56, 311), und SESTINI (C. 1902, 182) auch stickstoffhaltige Substanzen complicirterer Constitution bilden, deren Identität mit den natürlich vorkommenden stickstoffhaltigen Huminstoffen noch fraglich ist. Nach KOBERT (C. 1901, 1201) gleichen sie völlig gewissen Melaninen, die in der Regel, nach HART (H. 33, 347) aber nicht nothwendiger Weise, bei der Einwirkung von Säuren auf Eiweissstoffe entstehen, und nach SAMUELY (C. 1902 b, 805) auch unter den Producten aus mit Ammoniak, Amiden, oder Aminosäuren versetzten Gemischen von Kohlenhydraten und Mineralsäuren vorkommen; bei der trockenen Destillation geben sie nur Pyrrol-ähnliche Stoffe, aber kein Pyridin, und auch nur ausnahmsweise Skatol.

Als huminsaures Ammoniak sprach SOSTMANN (Z. 17, 56) den Farbstoff der Zuckerrübe an, der aber nach LOEW (Chz. 12, 790) und REINKE (H. 6, 263; Z. 32, 897) in Wirklichkeit ein Chinon-artiger, dem Alkannaroth verwandter Körper zu sein scheint, während KRUTWIG (C. 1902 b, 1216) seine Individualität überhaupt in Frage stellt, und GONNERMANN (Chz. 23, 242; D. Z. 25, 350; Pf. 82, 289) geneigt ist, ihn anschliessend an gewisse Beobachtungen BEYERINCK's (C. 1900, 429), für ein unter Mitwirkung von Enzymen entstehendes Oxydationsproduct des Tyrosins, bezw. der Homogentisinsäure, zu halten.

BERTHELOT und ANDRÉ (C. r. 112, 916 und 1237) fanden die Huminsäure, die sich beim Kochen von Zucker mit Salzsäure abscheidet, $C_{18}H_{16}O_7$ zusammengesetzt, doch ist sie sehr unbeständig, und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung in das Anhydrid $C_{18}H_{14}O_6$ über, das anscheinend identisch mit der Substanz ist, die aus d-Glykose mittelst Phosphorsäure erhalten wird (C. r. 123, 567); bei 100° getrocknet, ist es eine braune amorphe Masse, die sich beim Uebergiessen mit Wasser unter Aufquellen nur wenig löst, aber eine bedeutende Wärmemenge, + 13,7 Cal. für jedes Molecül, entwickelt. Die Verbrennungswärme der Huminsäure ist, bei constantem Volumen 5880 cal. für 1 g und 5962,3 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 699,8 Cal.; die Bildungswärme aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Wasser berechnet sich auf — 628 Cal., es wird also bei der zur Bildung der Huminstoffe führenden Condensation und Deshydration eine grosse Wärmemenge frei. Mit concentrirten Alkalien liefert das Huminsäure-Anhydrid unter geringer Wärmeentwickelung die Verbindungen $C_{18}H_{13}K_3O_7 + x H_2O$ und $C_{18}H_{13}Na_3O_7 + x H_2O$, die unbeständig und in Wasser unlöslich sind; bei an-

dauerndem Waschen mit Wasser gehen sie in die Verbindungen $C_{18}H_{15}KO_7 + H_2O$ und $C_{18}H_{15}NaO_7 + H_2O$ über, die auch aus Huminsäure-Anhydrid und verdünnten Alkalien unter starker Quellung und beträchtlicher Wärmeentwickelung (+ 18 Cal. für 1 Mol.) entstehen, unlöslich und sehr beständig sind, und an verdünnte Säuren alles Alkali abgeben; umgekehrt aber bildet Huminsäureanhydrid mit Chlorkalium etwas freie Salzsäure und huminsaures Kalium; die Salze der Erdalkalien sind in Wasser unlöslich und sehr beständig, auch existiren eine Reihe schwer löslicher Doppelverbindungen, zu deren Bildung die Humate in ähnlicher Weise hinneigen sollen wie die Silicate. Ammoniak wirkt auf Huminsäure substituirend und condensirend, und erzeugt anscheinend Derivate amidirter Säuren, z. B. $C_{36}H_{33}NO_{18}$ und $C_{36}H_{47}NO_{19}$; möglicher Weise sind sie verwandt mit den stickstoffhaltigen Huminstoffen, die in der Natur vorkommen, nach HART (a. a. O.) bei der Einwirkung von Säuren auf Gemische von Rohrzucker und Harnstoff (nicht aber Lysin), und nach PANZER (a. a. O.) beim Abbaue des Caseïns durch rauchende Salzsäure entstehen.

SESTINI (G. 10, 240 und 355; L. V. 26, 285 und 27, 163) erhielt als Zersetzungsproducte des Zuckers: Ameisensäure, Formaldehyd, Sacchulmin, sacchulmige Säure, und Sacchulminsäure. Die Sacchulminsäure, $C_{11}H_{10}O_4$ oder $C_{44}H_{40}O_{16}$, bildet, aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt, eine glänzend schwarze Masse; unter 100° getrocknet ist sie in Alkohol und in Alkalien löslich, in Wasser wenig löslich, und in Aether und Säuren unlöslich, oberhalb oder bei 100° getrocknet, löst sie sich in Alkohol nicht, in Alkalien nur theilweise, und in Wasser nur sehr schwierig. Aus der alkoholischen Lösung fällt Silbernitrat das Salz $C_{44}H_{39}AgO_{16}$, aus der alkalischen das Salz $C_{44}H_{36}Ag_4O_{16}$, auch ist ein Baryumsalz $(C_{44}H_{36}O_{14})_4 . Ba_2 + 2H_2O$, sowie ein Bleisalz bekannt; die Alkalisalze kommen nach DIGUET und BEAUDET (Bl. Ass. 5, 639) bis zu 1 Proc. in manchen Melassen vor, und machen auch verdünntere Lösungen sehr zähflüssig und stark schäumend. Lässt man auf Sacchulminsäure mehrere Tage Brom einwirken, so entsteht Sesquibrom-Oxysacchulminsäure, $C_{44}H_{36}Br_6O_{22}$, als orangegelbe, in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol und Alkalicarbonaten lösliche Masse, die sich bei 100° zersetzt; mit Chlor erhält man einen ganz analogen Körper, $C_{44}H_{32}Cl_8O_{24}$, der sich aus Essigsäure in Krystallen vom Smp. 175° abscheidet, und beim Kochen mit Kalilauge Oxysacchulmin-

säure $C_{44}H_{82}O_{24}$ liefert, die sich leicht in Wasser löst, und mit Kupfervitriol ein Salz $C_{44}H_{80}CuO_{24}$ ergiebt.

Das Sacchulmin, $C_{44}H_{88}O_{15}$, das GOSTLING (Chz. 27, 102) auch bei der Einwirkung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf Cellulose gewann, ist in Kalilauge unlöslich, wird von Chlor und Brom in die nämlichen Derivate wie die Sacchulminsäure übergeführt, von Kaliumchlorat und Salzsäure aber in Trichlor-Oxysacchulmid $(C_{11}H_8Cl_3O_6)_n$ verwandelt (SESTINI, G. 12, 292). Die sacchulmige Säure soll in heisser Kalilauge leicht löslich sein, ist aber sonst bisher nicht näher beschrieben; FRÜH konnte sie nicht erhalten, und erklärte sie für ein Gemisch von Ulminsäure und Sacchulminsäure.

Was die aus anderen Quellen stammenden Huminstoffe anbelangt, so hat die Huminsäure aus Dopplerit nach MAYER (L. V. 29, 313) die Formel $C_{24}H_{28}O_{14}$, die aus Braunkohle $C_{26}H_{22}O_{10}$ (HOPPE-SEYLER, H. 13, 108), oder $C_{46}H_{46}O_{25}$ (JOHN, 1891), die aus faulem Holze $C_{24}H_{10}O_{10}$ nach THÉNARD, $C_{24}H_{30}O_{17}$ nach LEFORT (Z. ch. 1867, 669), und $C_{60}H_{54}O_{27}$ nach DETMER (L. V. 14, 267); letztere bildet die Salze $C_{60}H_{46}Ag_8O_{27}$, $C_{60}H_{46}(NH_4)_2Ca_3O_{27}$, und $C_{60}H_{46}(NH_4)_2Fe_2O_{27}$. Die Ulminsäure hat nach MALAGUTI (A. ch. III, 54, 407) und TERREIL (Bl. II, 44, 2) die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O_{12}$; DEMEL (M. 3, 763) hält aber diese Substanz, deren Baryumsalz $C_{24}H_{22}BaO_{12}$ eine braune Masse bildet, für ein Anhydrid der von ihm in Dopplerit aufgefundenen Säure $C_{24}H_{28}O_{14}$. Auf die, aus Glykose und Fruktose, sowie aus Rohrzucker-Caramelan zu gewinnenden, schon weiter oben beschriebenen Huminsubstanzen sei an dieser Stelle nochmals hingewiesen.

Mit Salzsäure gesättigter Methylalkohol erzeugt aus Saccharose viel α-Methylglykosid (FOERG, M. 24, 357).

Bromwasserstoffsäure. Analog wie Salzsäure verhält sich gegen Rohrzucker auch Bromwasserstoff; in ätherischer Lösung veranlasst er das Entstehen von Brom-Methylfurol, des charakteristischen Derivates der Fruktose (s. diese) und analoger Ketosen.

Flusssäure. Aehnlich wie Salzsäure wirkt auch die Flusssäure auf Zucker ein; eine Lösung, die 0,01 Proc. Flusssäure von 36 Proc. enthält, invertirt reine Zuckerlösung binnen acht Tagen auch schon in der Kälte sehr merklich (HERZFELD und PAETOW, Z. 41, 678).

Schwefelsäure. In eiskalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Zucker ohne Zersetzung auf, auch reagirt selbst bei

gewöhnlicher Temperatur sehr concentrirte Zuckerlösung anfangs kaum beim Durchrühren mit 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, weil sich die zähen Flüssigkeiten nicht sogleich vermischen (ESCHBAUM, C. 97, 688); beim geringsten Erwärmen tritt jedoch vollständige Verkohlung ein, wobei, neben Ameisensäure, ein Gemenge von schwefliger Säure, Kohlensäure, und Kohlenoxyd entweicht, in dem das letztere überwiegt (FILHOL, A. 56, 219; MARCHAND, A. 60, 262). Setzt man nach SIMMLER (C. 62, 378) zu 1 Vol. concentrirter Zuckerlösung langsam ein gleiches Vol. concentrirter Schwefelsäure, so soll unter mässiger Erhitzung eine braune Masse entstehen, der Wasser eine prächtig blau fluorescirende Säure entzieht; SACHSSE und andere Forscher haben diese Angabe nicht bestätigt gefunden, und es ist vielleicht anzunehmen, dass das aus dem Zucker gebildete Furol, mit irgend einer in der Schwefelsäure gelöst gewesenen Substanz, zufälligerweise den Farbstoff hervorgebracht hat. Dass nämlich Rohrzucker, mit Schwefelsäure auf 80 bis 90° erhitzt, und dann mit Wasser gekocht, neben Essigsäure und Huminstoffen, eine bedeutende Menge Furol abspaltet, haben CROSS und BEVAN (S. 38, 667) besonders nachgewiesen.

Erwärmt man starke Schwefelsäure mit überschüssigem Zucker, so entweichen grosse Mengen schwefliger Säure, und unter den Nebenproducten findet sich auch ein kleiner Procentsatz Pyromellithsäure $C_6H_2(COOH)_4$, oder Benzol-Tetracarbonsäure (GIRAUD, Bl. III, 1, 389).

Verdünnte Schwefelsäure invertirt Zuckerlösungen bei —15 bis —20° nur schwach (KÖRNER, C. 97, 689), bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich energisch, und sehr rasch beim Kochen; nach MAUMENÉ (J. fabr. 31, 46 und 32, 39) lässt sich bereits bei fünf Minutem langem Erhitzen einer Lösung von einem Theile Zucker in fünf bis sechs Theilen Wasser mit 0,001 Proc. Schwefelsäure völlige Inversion, und Umkehrung der Drehung von +100° in —44° erzielen, was aber nach WOHL, dessen einschlägige Arbeiten schon weiter oben besprochen wurden, ganz ausgeschlossen erscheint. Erwärmt man nach BURKHARD (N. Z. 14, 176) eine Lösung von 400 g Zucker und 100 ccm Schwefelsäure (1,25 g H_2SO_4 enthaltend) in einem Liter Wasser, im 50° C. heissen Wasserbade allmählich bis 68° C., kühlt dann sofort mit Eiswasser, und neutralisirt mit Baryumcarbonat, so erhält man eine etwa 50procentige wasserhelle Lösung von reinem Invertzucker.

Bei längerem Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefel-

säure tritt Zersetzung ein, deren vorwiegendes Product Ameisensäure ist (LIEBEN, M. 19, 347). Lässt man, nach DUBRUNFAUT, eine Lösung von 100 g Zucker und 0,272 g Schwefelsäure in einem Liter Wasser 35 Stunden an freier Luft sieden, wobei das verdampfende Wasser zeitweilig ersetzt wird, so vermindert sich zunächst die Rotation in Folge der Inversion, macht aber dann wieder einer starken Rechtsdrehung Platz; es zeigt sich hierbei, dass die eine Hälfte des Zuckers, die Fruktose, völlig zerstört und in Ameisensäure und Huminstoffe verwandelt ist, während die andere, der Traubenzucker, noch kaum Veränderung erlitten hat, und sogar ohne Schwierigkeit krystallisirt gewonnen werden kann. CONRAD und GUTHZEIT bestätigen dieses Verhalten ebenfalls, und erhielten, in Folge dieser grösseren Resistenz der α-Glykose gegen Schwefelsäure, beim Kochen von Rohrzucker mit dieser Säure weit weniger Lävulinsäure, als (unter sonst gleichen Umständen) mit Salzsäure; es lieferten nämlich 100 g Rohrzucker 43,3 Theile Traubenzucker, 17,5 Theile Lävulinsäure und andere Säuren, 8,1 Theile Ameisensäure, und 16,6 Theile Humussubstanz (B. 18, 439 und Z. 35, 313; B. 19, 2569 und 2849).

Die Humusstoffe scheiden sich, bei Anwendung von Schwefelsäure, in grösseren platten Körnern von $^1/_{700}$ bis $^1/_{800}$ mm Durchmesser ab (FRÜH, a. a. O.). Ob sie, wie aus den Angaben MULDER's, STEIN's, und MALAGUTI's (a. a. O.) hervorzugehen scheint, mit den durch Kochen mittelst Salzsäure gebildeten identisch sind, bleibt jedenfalls fraglich; nach CONRAD und GUTHZEIT (B. 18, 443), sowie CROSS und BEVAN (S. 38, 667), wäre es nicht der Fall, doch sind die von diesen Forschern aufgestellten Formeln unsicher, da die Substanzen bei 130° getrocknet wurden, also wahrscheinlich schon verändert waren. Die von MULDER (A. 36, 243) beschriebenen sauren Zersetzungsproducte sind nach TOLLENS und GROTHE (B. 7, 1375) überhaupt keine einheitlichen Substanzen, und bestehen zum grossen Theile aus Lävulinsäure.

In Chlorsulfonsäure, SO_3HCl, löst sich Rohrzucker unter Bildung von Glykose- und Fruktose-Tetrasulfosäure (CLAËSSON, J. pr. II, 20, 28).

Der invertirenden Wirkung der Sulfate von Alkalien und Erdalkalien bei längerem Kochen ist schon oben gedacht worden; viel intensiver wirken jene des Eisens, Mangans, Zinks, und anderer Schwermetalle, sowie die verschiedenen Alaune (BESEMFELDER, D. Z. 19, 1282. LONG, Am. 18, 120; 19, 683).

Schweflige Säure. Unterhalb und bis etwa 30° wirkt

schweflige Säure auf reine Zuckerlösungen nicht oder doch nur sehr schwach und langsam verändernd (LEYDE, Z. 1, 365; MELSENS, D. 114, 379; MÈGE, 115, 215; MONNIER, Mon. I, 3, 392; AULARD, Bl. Ass. 14, 171); bei 30 bis 35° ist die Inversion noch relativ gering (BATTUT, D. Z. 23, 519), von da ab bis 100° wächst sie aber sehr rasch (BODENBENDER und BERENDES, Z. 23, 21; PRINSEN-GEERLIGS, Z. 44, 302; PRANGEY und GROBERT, J. fabr. 38, 17; BATTUT, Bl. Ass. 15, 991; STIEPEL, Z. 46, 746), und zwar nach URBAIN besonders bei Luftzutritt, der die Oxydation zu Schwefelsäure begünstigt (S. ind. 50, 60); erhitzt man daher reine Zuckerlösungen von 16 bezw. 30 Proc. mit schwefliger Säure von 0,5 bezw. 0,5 bis 1 Proc. in geschlossenen Gefässen im Wasserbade auf 100°, so ist nach 15 bezw. 30 Minuten bereits vollständige Inversion eingetreten; ein solches Verfahren würde sich zur fabrikmässigen Darstellung des Invertzuckers im Grossen eignen (TUMMELEY, Z. 39, 745).

Den quantitativen Verlauf der Inversion reiner Zuckerlösungen, in 100 ccm 10 g Zucker und 0,1871 g Schwefligsäure oder 50 g Zucker und 0,1040 g Schwefligsäure enthaltend, prüfte STIEPEL (Z. 46, 654), und fand, dass er bei 30 bis 80° C., und binnen 0 bis 240 Minuten, nach den nämlichen Gesetzen erfolgt, wie der aller anderen Säuren (s. unten), so dass man nicht berechtigt ist, der Schwefligsäure eine Ausnahmestellung einzuräumen, wie dies von manchen Seiten, auf Versuche von GRUNDMANN (D. Z. 16, 30; Chz. 20, R. 211 und 21, R. 86), BAUMANN (D. Z. 21, 1380), URBAIN (a. a. O.), AULARD (J. fabr. 38, 23) und Anderen hin, geschah. Dass nämlich nach diesen Autoren selbst stark saure Lösungen (mit 5 g freier Säure im Liter) nicht nur längeres Stehen bei 18 bis 30°, sondern auch bei 75 bis 80°, ja nach AULARD sogar das Kochen vertragen, ohne Inversion zu erleiden, lässt sich insofern auf verschiedene Ursachen zurückführen, als die Genannten zumeist mit unreinen Zuckerlösungen (Fabriksäften) höherer Concentration arbeiteten. In derlei concentrirten, mehr oder weniger zähflüssigen Lösungen fand aber BATTUT (a. a. O.) die Inversion durch eine gegebene Menge Schwefligsäure, unter sonst gleichen Umständen, viel geringer als in verdünnten (was nicht der Fall war, wenn parallel der Concentration auch die Menge der angewandten Säure wuchs); ferner verhalten sich zwar im Allgemeinen unreine Lösungen ähnlich wie reine (STIEPEL, Z. 46, 746), in gewissen Fällen aber können sie den Eintritt der Inversion stark verzögern, ja verhindern.

Dieses tritt nach BODENBENDER und BERENDES (a. a. O.), DEGENER (D. Z. 22, 875; Chz. 21, R. 203), BEAUDET (S. ind. 50, 60), HOEPKE (D. Z. 22, 1025), und SIDERSKY (J. fabr. 40, 5) ein, wenn sie Alkalien, Alkalicarbonate, Alkalisalze schwacher organischer Säuren, Ammoniak abspaltende Substanzen, und vor allem Amide oder Amidosäuren enthalten, die die Schwefligsäure zu neutralisiren oder zu binden vermögen; setzt man z. B. nach DEGENER zu einer durch schweflige Säure schwach sauren Zuckerlösung Asparagin (d. i. Amido-Succinaminsäure), so wird der Zucker von diesen beiden sauren Substanzen zusammen kaum halb so stark invertirt, als die Summe ihrer Einzelwirkungen erwarten liesse.

Hydroschweflige Säure. Nach BEAUDET (S. ind. 50, 60), URBAIN (S. ind. 50, 60), und DEGENER (Chz. 21, R. 203) ist das Inversionsvermögen dieser Säure selbst bei 100° noch sehr schwach, jedenfalls dem der Schwefligsäure gegenüber sehr gering, und wird durch Gegenwart von organischen Alkalisalzen, Amiden, u. s. f., so gut wie aufgehoben.

Salpetersäure. Durch Salpetersäure wird Rohrzucker rasch invertirt, und zwar genügen, nach BOUCHARDAT, schon 0,001 Proc. zur völligen Inversion, was aber nach WOHL (s. oben) unmöglich zutreffen kann. Beim Erwärmen von Zucker und Salpetersäure entstehen, nach HEINTZ (P. 61, 315) und HORNEMANN (J. pr. I, 89, 300), unter sehr heftiger Reaction zunächst Zuckersäure, und sodann Rechtsweinsäure, Traubensäure, Cassonsäure, und Oxalsäure. Letztere wurde auf diese Weise 1776 zuerst von SCHEELE erhalten, während BROGNIART 1777 zuerst das als Nebenproduct auftretende Stickoxyd beobachtete; die Bildung der Zuckersäure selbst stellten 1776 BERGMAN und SCHICKEL fest, glaubten aber, sie sei ein ursprünglicher Bestandtheil des Zuckers, was erst 1784 KIRWAN sowie LAVOISIER widerlegten; das Auftreten von Weinsäure, und angeblich auch von Aepfelsäure und Essigsäure als Nebenproducten, beschrieb 1784 HERBST. Erhitzt man drei Theile Zucker mit zwei Theilen Salpetersäure und einem Theile Wasser, so entwickelt sich viel Blausäure, und wenn man diese abdestillirt und neue Salpetersäure hinzufügt, so entsteht noch mehr von ihr (BURLS, EVANS, und DESCH, N. 68, 75); mittelst salpetriger Säure kann man ebenfalls Blausäure erhalten.

Von der invertirenden Einwirkung der Alkali- und Erdalkali-Nitrate bei anhaltendem Kochen war schon oben die Rede; inten-

siver als diese Salze wirken die Nitrate der Schwermetalle, z. B. des Bleies, Zinks, und Cadmiums (KULLGREN, Z. Ph. 41, 425). Salpetersaures Quecksilberoxydul und Silbernitrat werden in schwach alkalischer Lösung reducirt, letzteres unter Bildung eines glänzenden Silberspiegels (SALKOWSKI, B. 13, 822; TOLLENS, Z. 32, 709), während beim Kochen in neutraler Lösung Cyansilber und oxalsaures Silber entstehen (BORODULIN, B. 5, 477).

Uebermangansäure. Kaliumpermanganat wird durch Zuckerlösung schon in der Kälte, viel rascher aber in der Wärme reducirt; ist wenig Zucker und viel freies Alkali vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit grün, indem mangansaures Kalium entsteht, wirkt aber überschüssiger Zucker längere Zeit hindurch, so färbt sie sich braun, und scheidet Manganoxydul und Mangansuperoxyd ab (MENDELEJEFF); Huminstoffe bilden sich hierbei nach TOLLENS und FEILITZEN (B. 30, 2581) nicht, entgegen einer Angabe BERMI's (C. 97, 31). Der Zucker wird nach LIEBIG und PELOUZE (A. 19, 279), BRUNNER (B. 12, 524), und HEYER (A. ph. III, 20, 336; Z. 32, 609), zu Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, und Oxalsäure oxydirt, und zwar entsteht die letztere vorzugsweise bei der Arbeit in verdünnter Lösung, während man bei höherer Concentration nur Ameisensäure und desto mehr Kohlensäure erhält, je höher Temperatur und Concentration gewählt wurden. Die Behauptung PHIPSON's (N. 71, 296; 72, 100 und 190), dass in verdünnter Lösung Zucker durch überschüssiges Kaliumpermanganat auch zu Citronensäure oxydirt werde, ist nach SEARLE und TANKARD (N. 72, 31 und 235), sowie nach HICKS (N. 72, 165) vollkommen unrichtig.

Nach MAUMENÉ (Bl. II, 22, 2 und 30, 99; J. fabr. 27, 29; Chz. 11, 1520) sind die genannten Säuren jedoch nur die Endproducte einer Zersetzung, deren Mittelglieder man isoliren kann, wenn man eine Lösung von 100 g Zucker in 400 bis 600 g eiskaltem Wasser bei 0° langsam mit einer Lösung von 100 g Kaliumpermanganat in 1200 bis 1800 g Wasser versetzt; diese wird entfärbt, die Temperatur steigt anfangs allmählich auf 20 bis 25°, sodann plötzlich auf 45 bis 50°, und das von den ausgeschiedenen Manganoxyden getrennte Filtrat, das eine helle, nicht mehr süsse, stark rechtsdrehende Flüssigkeit darstellt, soll die Kaliumsalze der Diepinsäure $C_2H_4O_4$, der Triejinsäure $C_3H_6O_5$, der Hexenensäure $C_6H_{12}O_7$, und der Hexepinsäure $C_6H_{12}O_8$ enthalten. In besonders guter Ausbeute lassen sich diese Säuren auf folgendem Wege darstellen (MAUMENÉ, S. ind. 45, 441): man

fügt eine kalte Lösung von einem Theile Kaliumpermanganat zu einer ebensolchen von einem Theile Zucker, worauf binnen 25 bis 30 Minuten Reduction zu Mangansuperoxydhydrat erfolgt, das bei höherer Concentration der Zuckerlösung (33 bis 50 Proc.) völlig bei niedriger (25 bis 30 Proc.) theilweise gelöst bleibt, und bei noch geringerer sich ausscheidet; nach mehrstündigem Stehen bei 15° tritt völlige Klärung und Auflösung ein, und es ist wesentlich hexenensaures oder glykonsaures Mangan vorhanden. Filtrirt man das, wie oben angegeben, bereitete Mangansuperoxydhydrat sogleich ab, wäscht es aus, fügt es zu einer etwa zehnprocentigen Lösung eines gleichen Zuckergewichtes, und lässt kochen, so erhält man hauptsächlich die Säuren $C_6H_{12}O_7$, $C_6H_{12}O_8$, und $C_3H_6O_5$; bei längerer Einwirkung des Oxydhydrates würde man jedoch bloss Milchsäure und Ameisensäure vorfinden.

Die Hexenensäure hat MAUMENÉ im Verlaufe jener Arbeiten selbst als vermuthlich identisch mit d-Glykonsäure bezeichnet. Die Triejinsäure ist durch Bleizucker, die Hexepinsäure durch Bleiessig fällbar, und aus den Bleisalzen können, mittelst Schwefelwasserstoff, die freien Säuren gewonnen werden, die sich auch in verdünnten Zuckerlösungen, die längere Zeit der Luft ausgesetzt waren, vorfinden sollen; das hexepinsaure Kalium bildet orthorhombische, in Wasser schwer lösliche Krystalle, und das triejinsaure Natrium, Calcium, und Blei sind gleichfalls krystallinisch. Die Silbersalze, im Finstern getrocknet, explodiren beim Erwärmen; Silbernitrat wird von beiden Säuren, im Sonnenlichte, unter Bildung eines Silberspiegels reducirt; Eisenvitriol erzeugt ockerartige, vollständig unlösliche Niederschläge. Das Kaliumsalz der Diepinsäure bildet farblose Prismen, die in Wasser sehr löslich sind; die Lösung wird von Bleizucker gefällt, und reducirt FEHLING'sche Lösung, sowie Silber- und Goldsalze.

Andere Forscher haben die Existenz dieser Säuren bezweifelt, oder sie, wie z. B. BRUNNER (B. 12, 542), für Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure, und Oxalsäure erklärt. Nach LIPPMANN aber (B. 26, 3060) kann man, bei genauer Befolgung der Vorschriften MAUMENÉ's, allerdings gewisse Zwischenproducte erhalten, auf die jedoch die Beschreibungen jenes Forschers nicht stets zutreffen. Die sog. Diepinsäure MAUMENÉ's scheint, was dieser schon selbst als möglich ausgesprochen hat, nichts weiter als Glyoxylsäure zu sein. Von der Hexepinsäure hat MAUMENÉ vermuthet (C. r. 102, 1038), sie sei identisch mit der Oxyglykonsäure von BOUTROUX (C. r. 102, 924; 111, 185); da letztere aber nicht das

schön krystallisirte Kaliumsalz MAUMENÉ's giebt, so ist diese Hypothese wenig wahrscheinlich. Die Triejinsäure endlich glaubte LIPPMANN als Oxybrenztraubensäure $C_3H_4O_4$ ansprechen zu können, die WILL (B. 24, 406) bei der Behandlung nitrirter Cellulose mit Alkali gewann, und deren Verbindungen mit Phenylhydrazin bezw. Hydroxylamin bereits FISCHER (B. 20, 823) und NASTVOGEL (A. 248, 87), bezw. SÖDERBAUM (B. 25, 904) darstellten; nach ABERSON (Z. Ph. 31, 17) soll diese Säure aber die Formel $CH_2OH.CO.COOH$ und nicht $COH.CHOH.COOH$ haben, und optisch-inactiv sein, was zum Befunde MAUMENÉ's nicht passen würde. Nach MAUMENÉ ist nämlich die freie Triejinsäure ein stark saurer Syrup, der allmählich zu einer spröden gelblichen Masse erstarrt, sich leicht in Wasser, nicht aber in absolutem Alkohol und Aether löst, Linksdrehung zeigt, und FEHLING'sche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung stark reducirt, letztere unter Spiegelbildung. Die Salze, auch das Cadmiumsalz $(C_3H_3O_4)_2.Cd + 4H_2O$, das eine weisse schwere Masse darstellt, sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich; das Bleisalz jedoch löst sich nicht in Wasser, wohl aber in überschüssigem Bleiessig.

Phosphorsäure. Durch verdünnte Phosphorsäure wird der Zucker rasch und vollständig invertirt; beim Destilliren von Rohrzucker mit concentrirter Phosphorsäure entweicht Ameisensäure und viel Furol (EMMET, J. pr. I, 12, 120). Nach DUBRUNFAUT wirkt indessen die Phosphorsäure viel schwächer invertirend, als selbst viele organische Säuren.

Organische Säuren. Auch die organischen Säuren, namentlich die stärkeren, z. B. Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Salicylsäure, u. s. f., verursachen, wie schon bei der Besprechung des Invertzuckers angeführt wurde, Inversion, und liefern dabei sehr reine, von Nebenproducten freie Reactionsmassen (DUBRUNFAUT; PELLET und PASQUIER, J. fabr. 18, 33); ähnlich, wenn auch langsam und nur bei höherer Temperatur, wirken aber auch schwächere Säuren, wie z. B. Bernsteinsäure (SMITH, Z. Ph. 25, 160), Milchsäure (BOURQUELOT, C. r. 97, 1000), Stearinsäure (STAMMER, Z. 9, 426), Oelsäure und ähnliche Fettsäuren (GONNERMANN, D. Z. 24, 450), die Pektinsäuren (HERZFELD, Z. 43, 173), die Säuren der Rohrzucker-Ueberhitzungsproducte (HERZFELD, Z. 43, 632; JESSER, Ö. 28, 626), Asparagin, d. i. Amido-Succinaminsäure (CLAASSEN, Z. 44, 693; DEGENER, D. Z. 22, 66), Alanin, Leucin, Glykokoll (RAYMAN und SULZ, Z. Ph. 21, 481), die

Ammoniumsalze vieler Amidosäuren (ANDRLIK, Z. B. 27, 437), u. s. f.

In der Kälte invertirt Weinsäure den Rohrzucker auch bei lange andauernder Berührung nicht oder kaum (MAUMENÉ), bei höheren Temperaturen, und besonders bei 100° genügen aber schon die minimalen Säuremengen, über die oben, bei Besprechung der Darstellung des Invertzuckers, Näheres berichtet worden ist, und zwar auch für concentrirte Lösungen. Dass ganz schwach saure Lösungen, mit 80 bis 85 Proc. Zucker, bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 120°, völlig und fast ohne jede Bräunung invertirt werden, bestätigte u. a. auch ECKLEBEN (Z. 40, 817), und WEISBERG (Bl. Ass. 9, 862) sah, beim Erwärmen einer 34,75° polarisirenden Zuckerlösung mit nur einem Tropfen Essigsäure auf 100°, die Rechsdrehung nach drei Stunden gänzlich verschwinden, und bald der maximalen Linksdrehung Platz machen. Beim halbstündigen Kochen einer Zuckerlösung mit 5 Proc. Essigsäure oder Ameisensäure geht sie völlig in reinen, ganz unzersetzten Invertzuckersyrup über (JUNGFLEISCH und GRIMBERT, C. r. 108, 144), und das nämliche Ergebniss liefert nach PAVY sieben Minuten langes Kochen mit zweiprocentiger Citronensäure; langsamer erfolgen diese Umwandlungen, wenn man weniger Säure in verdünnterer Lösung anwendet (BISHOP, Bl. Ass. 5, 647; Z. 38, 1054). Nach GILLOT (Bl. B. 13, 130) ergaben Citronen-, Wein-, und Oxalsäure, der angeführten Reihenfolge entsprechend, desto mehr Invertzucker, je höher Temperaturen und Concentrationen gehalten wurden, und je länger, unter sonst gleichen Umständen, die Einwirkungszeit war; genaue Proportionalität nach allen diesen Richtungen ist jedoch nicht nachweisbar.

Gesetze der Inversion. Dass der im Vorstehenden, sowie schon bei der Besprechung des Invertzuckers, näher geschilderte Zerfall des Rohrzuckers in Traubenzucker und Fruktose gewisse Regelmässigkeiten erkennen lasse, ist schon frühzeitig bemerkt worden, obwohl es an eigentlich systematisch angestellten Versuchsreihen fehlte, und viele Forscher bemühten sich, bestimmte diese Reaction beherrschende Gesetze aufzufinden. Da nun die Inversion des Zuckers in sehr einfacher Weise verläuft, und in ihrem Fortgange durch polarimetrische Analyse, und nach TREVOR und KORTRIGHT (Z. Ph. 14, 149), sowie KAHLENBERG und DAVIS (Am. 21, 1) auch durch Beobachtung der Siedepunktserhöhung, der Gefrierpunkts-Erniedrigung, oder des osmotischen Druckes stets scharf verfolgt werden kann, so ist es leicht verständlich,

dass sie für die theoretische Entwickelung der Verwandtschaftslehre eine ungewöhnlich wichtige Bedeutung erlangt, und den Gegenstand mannigfacher näherer Untersuchungen gebildet hat.

Zunächst lenkten zwei die Inversion begleitende Erscheinungen physikalischer Natur die Aufmerksamkeit auf sich, nämlich die Veränderung der Volumverhältnisse und die Wärmetönung.

Der Eintritt der Inversion ist, wie zuerst GRAHAM wahrnahm, stets von einer beträchtlichen, der Concentration proportionalen Contraction begleitet; DUBRUNFAUT (C. r. 69, 1199) fand diese für Lösungen von

20 g Zucker in 100 ccm	0,003 45
40 g „ „ 100 „	0,006 95
80 g „ „ 100 „	0,013 90.

Nach CHANCEL (C. r. 74, 376; Z. 23, 31) beträgt die Contraction:

Proc. Zucker in der Lösung	0	5	10	15	20	25
Volum bei 0° nach der Inversion	1,000 00	0,998 63	0,997 44	0,996 39	0,995 46	0,994 62
Contraction	0,000 00	0,001 37	0,002 56	0,003 61	0,004 54	0,005 38.

Ihr Vorhandensein bestätigte neuerdings auch STENQUIST (Z. Ph. 32, 355).

Dass bei der Inversion des Rohrzuckers Wärme frei wird, beobachteten zuerst FLEURY (C. r. 81, 196), später KUNKEL (Pf. 20, 509), RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1), sowie STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 48, 305); nach Letzteren entwickelt die Hydrolyse eines Grammmolecüles Zucker + 3,1 Cal., während sich aus den Zahlen von BROWN und PICKERING (C. 97b, 169) bei 18° + 3,834 Cal. berechnen, und aus denen von PETIT (C. r. 134, 111) + 2,639 Cal. bei 58,5° und + 2,675 Cal. bei 63°. Aus Versuchen FRANKLAND's (P. M. IV, 32, 182) hatte NAEGELI (Pf. 22, 310) folgern zu können geglaubt, dass ein Molecül festen Zuckers bei der Inversion 38,75 Cal. absorbire; die Wärmeentwickelung beim Invertiren von Zuckerlösungen schien ihm hiermit nicht im Widerspruche zu stehen, weil bei diesem Vorgange gleichzeitig ein zweiter thermischer Process, nämlich die Veränderung der Dichte der Lösung erfolge, der die Wärmetönung in entgegengesetztem Sinne beeinflussen könne. Nach URECH (B. 15, 2547) ist die Wärmeentwickelung bei der Inversion keine gleichbleibende, sondern nimmt allmählich ab, weil auch die

Zahl der in Reaction tretenden Molecüle Zucker eine immer geringere wird; anfangs beschleunigt diese Wärmeentwickelung auch wieder den Inversionsvorgang selbst, und wenn man sie, z. B. durch entsprechendes vorsichtiges Abkühlen, eliminirt, so lassen sich daher die Gesetze der Inversion deutlicher erkennen.

Was nun diese Gesetze anbelangt, so kam, der Ueberlegung folgend, dass die Geschwindigkeit einer Umwandlung, von der nur ein einziger Stoff betroffen wird, beständig abnehmen müsse, schon WILHELMY (P. I, 81, 413) auf deductivem Wege zu dem, nach JAHN (Z. Ph. 41, 257) auch aus der erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen ableitbaren Ergebnisse, die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch eine gegebene Säuremenge sei in jedem Momente der noch vorhandenen Menge unveränderten Zuckers proportional.

Bezeichnet man die anfängliche Menge des Zuckers mit B, und die in jedem Zeitelemente dt invertirte Zuckermenge mit dB, und ist, t Minuten nach Beginn der Reaction noch $(B - x)$ unveränderter Zucker vorhanden, so hat man $-\frac{dB}{dt} = c.a.B$, in welchem Ausdrucke c von der Natur, und a von der Menge der Säure abhängt; da zur Zeit $t = 0$ die Zuckermenge B vorhanden war, so ergiebt die Integration obiger Gleichung $\log nat\, B - \log nat\, (B - x) = c.a.t$, oder $\log nat\, \frac{B}{B - x} = c.a.t$, demnach $c = \log nat\, \frac{B}{B - x} \cdot \frac{1}{a.t}$. Betrachtet man die ursprüngliche Zuckermenge als Einheit, setzt also $B = 1$, so ist $c = \frac{1}{a.t} . \log nat\, \frac{1}{1 - x}$; bei äquivalenter Säuremenge, bezw. gleicher molecularer Concentration der Säure, kann man für die Normallösung $a = 1$ annehmen, und hat dann $c = \frac{1}{t} . \log nat\, \frac{1}{1 - x}$, oder, wenn man zu BRIGGS'schen Logarithmen übergeht, $c = \frac{1}{0{,}4343\, t} . \log \frac{1}{1 - x}$; statt des meist sehr kleinen Werthes c pflegt man $C = 10000\, c$ anzugeben. Die von WILHELMY vorgenommene experimentelle Prüfung, ob c, d. i. der binnen einer Minute umgewandelte Bruchtheil der ursprünglichen Zuckermenge, oder der Coëfficient der Inversions-Geschwindigkeit, wirklich für jede Säureconcentration constant sei, ergab, dass man in der That

mit grosser Annäherung $c = Const$ zu setzen berechtigt ist. Aus den angestellten Beobachtungen lassen sich nach OSTWALD (J. pr. II, 29, 391), dem das Verdienst gebührt, die in Vergessenheit gerathene Arbeit WILHELMY's zuerst wieder ans Licht gezogen und in ihrer vollen Bedeutung erkannt zu haben, folgende Schlüsse ziehen, die grösstentheils schon WILHELMY selbst formulirt hat:

1. Bei der Inversion mittelst starker Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) wird in jeder Zeiteinheit ein constanter Bruchtheil des Zuckers invertirt, und die Höhe seines Betrages hängt allein von der Natur der benutzten Säure ab; die Zeit, nach der der Zucker gerade zur Hälfte invertirt ist, ergiebt sich, wenn man in obiger Gleichung $x = \frac{1}{2}$ setzt, woraus $c = \frac{1}{t} \cdot log\ nat\ 2$, oder $t = \frac{1}{c} . log\ nat\ 2$ folgt.

2. Die Inversionsgeschwindigkeit durch gleiche Säuremengen, für verschiedene Zuckermengen in der Volumeinheit, ist die nämliche, d. h. sie ist unabhängig von der Menge des Zuckers; bei constanter Concentration der Säure wird also die Inversionsconstante durch die Grösse der Zuckermenge nicht beeinflusst, es können daher auch die concentrirtesten Zuckerlösungen durch relativ kleine Säuremengen vollständig invertirt werden.

3. Die chemische Wirkung der Säure ist proportional der wirksamen chemischen Masse, d. h. der Menge in der Volumeinheit oder der Concentration; die eigentliche Einheit dieser wirksamen Masse wäre eine Lösung mit einem Moleculargewichte Säure (in Grammen) in der Volumeinheit (1 ccm), aus praktischen Gründen aber gebraucht man eine Lösung nicht in 1, sondern in 1000 ccm, also 0,001 Proc. obiger Einheit. Die erwähnte Proportionalität ist jedoch keine genaue, die Inversionsgeschwindigkeit wächst vielmehr bei starken Säuren schneller, bei schwachen langsamer als die Concentration.

4. Die Inversionsgeschwindigkeit wächst in hohem Grade mit steigender Temperatur.

Die Grösse der Inversionsconstanten für eine ganze Reihe von Säuren ermittelte OSTWALD (J. pr. II, 29, 385; N. Z. 13, 61), indem er 10 ccm Zuckerlösung von 40 bis 50 Proc. mit 10 ccm Normalsäure bei 25° C. behandelte; in folgender Tabelle giebt die erste Spalte die Constanten C, die zweite die auf die Constante der Salzsäure ($C = 100$ gesetzt) bezogenen Werthe an:

Bromwasserstoff .	24,38	111,4	Arsensäure	1,052	4,81
Benzolsulfonsäure	22,82	104,4	Malonsäure	0,674	3,08
Chlorsäure	22,61	103,5	Diglykolsäure . . .	0,583	2,67
Chlorwasserstoff .	21,87	100,0	Methylglykolsäure .	0,397	1,82
Salpetersäure . .	21,87	100,0	Citronensäure . . .	0,377	1,72
Methylschwefel-			Glycerinsäure . . .	0,375	1,72
säure	21,86	100,0	Ameisensäure . . .	0,335	1,53
Isäthionsäure . .	20,07	91,8	Methylmilchsäure .	0,304	1,39
Aethylsulfonsäure	19,93	91,2	Aethylglykolsäure .	0,300	1,37
Trichloressigsäure	16,47	75,4	Glykolsäure	0,286	1,31
Schwefelsäure . .	11,72	53,6	Aepfelsäure	0,278	1,270
Dichloressigsäure .	5,93	27,1	Brenzweinsäure . .	0,234	1,072
Oxalsäure	4,00	18,57	Milchsäure	0,233	1,070
Brenztraubensäure	1,419	6,49	Oxyisobuttersäure .	0,232	1,060
Phosphorsäure . .	1,357	6,21	Bernsteinsäure . . .	0,1192	0,545
Monochloressig-			Essigsäure	0,0876	0,400
säure	1,059	4,84	Isobuttersäure . . .	0,0733	0,335

Auf verschiedene, von anderen Forschern untersuchte Säuren wird noch weiter unten zurückzukommen sein; gleich an dieser Stelle sei aber der schwefligen Säure gedacht, für die STIEPEL (Z. 46, 746) genau unter den von OSTWALD eingehaltenen Bedingungen, bei 25° die Zahl 6,63 bezw. 15,16 fand.

Da die Arbeit WILHELMY's, wie bereits erwähnt, bald in Vergessenheit gerieth, so beschäftigten sich in späterer Zeit zahlreiche andere Forscher abermals mit dem von ihm behandelten Gegenstande, u. A. BEHR (Z. 24, 778), DUBRUNFAUT (J. fabr. 13, 21), LÖWENTHAL und LENSSEN (J. pr. I, 85, 321), FLEURY (C. r. 81, 823), BATTUT (J. fabr. 25, 18), URECH (B. 15, 2130 und 2457; 16, 762 und 2827; 17, 2165; 18, 94; 20, 1836; 21, 56), sowie PIATAKOFF und DUGGAN (N. 54, 68). Keiner von ihnen gab eine vollständige oder in ihrer Allgemeinheit der WILHELMY'schen nur entfernt gleichwerthige Lösung; wohl aber wurden einzelne wichtige Punkte des Problems neuerdings erforscht, und deren Gesetzmässigkeiten, in Uebereinstimmung mit WILHELMY's Ergebnissen, klargelegt, ferner auch mehr oder minder umfangreiche Tabellen über die invertirende Kraft verschiedener Säuren aufgestellt. Unter diesen ist besonders jene von BEHR (a. a. O.) zu erwähnen, da sie die meisten der untersuchten 14 Säuren in der nämlichen Reihenfolge enthält, wie die Tafel OSTWALD's, deren numerische Angaben allerdings an Genauigkeit und Zuverlässigkeit jenen der BEHR'schen Tabelle weitaus überlegen sind. Die Zahlenwerthe vieler älterer Inversionsversuche sind jedoch überhaupt nicht unter ein-

ander vergleichbar, weil weder gleiche Mengen Zucker, noch gleiche Volumina Versuchsflüssigkeiten vorhanden waren, und in Folge dessen die nöthigen Anhaltspunkte fehlen (SPOHR, J. pr. II, 32, 33; Z. 36, 279).

Aus der Thatsache, dass unter sonst gleichen Umständen die Inversionsconstante allein von der Natur der Säure abhängt, folgerten bereits LÖWENTHAL und LENSSEN (J. pr. I, 85, 321), „die Inversionsgeschwindigkeit müsse unmittelbar durch die Verwandtschaftsgrösse der Säure bedingt sein“; aber weder ihnen, noch anderen von der nämlichen Meinung durchdrungenen Forschern gelang es, diesen Gedanken weiter zu entwickeln, oder ihn zahlenmässig zu begründen. Erst OSTWALD (J. pr. II, 29, 385; 30, 93; 31, 312) war die Entdeckung vorbehalten, dass die Inversionsconstanten der Säuren mit den Constanten für die Zerlegung des Methylacetates, und mit jenen für das elektrische Leitungsvermögen auf das Engste zusammenhängen, und sämmtlich entweder durch die nämlichen oben verzeichneten, oder durch diesen proportionale Zahlenwerthe, und zwar in gleichbleibender Reihenfolge, dargestellt und wiedergegeben werden können. Insbesondere für verdünnte Lösungen tritt die Gleichheit bezw. Proportionalität deutlich hervor, während sie bei höheren Concentrationen zwar im Ganzen bestehen bleiben, im Einzelnen aber mancherlei Abweichungen zeigen, da sich verschiedene Nebenwirkungen geltend machen, und zwar in desto höherem Grade, je mehr Zucker im Verhältniss zur Säure vorhanden ist (OSTWALD, J. pr. II, 32, 307; N. Z. 14, 318). Auf mehrere hierher gehörige Punkte kann erst weiter unten eingegangen werden, doch sei schon an dieser Stelle erwähnt, dass z. B. für concentrirte Zuckerlösungen die Inversionsgeschwindigkeit zunimmt, je weiter die Inversion fortschreitet; STIEPEL (Z. 46, 654) führt dies darauf zurück, dass durch die Reaction $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$ viel Wasser gebunden wird, wodurch die Concentration der Säure wächst, COHEN (Z. Ph. 23, 442) aber darauf, dass ein relativ grosser Zuckergehalt jenen freien Raum der Lösung verengt, in dem sich Zucker- und Säure-Molekeln begegnen müssen, und hierdurch deren Umsetzung fördert; die auftretenden Differenzen lassen sich nach COHEN auf die nämliche Weise erklären, wie nach VAN DER WAALS die Abweichungen des Verhaltens der Gase vom BOYLE'schen Gesetze. Mit ähnlichen Einschränkungen wie dieses Gesetz bleibt daher auch das WILHELMY-OSTWALD'sche bestehen, und jedenfalls besitzt im Allgemeinen nach SPOHR (J. pr.

II, 32, 33; Z. 36, 279) jede Säure für jede Concentration eine bestimmte Inversionsconstante, die in regelmässiger Beziehung zu ihrer Affinitätsgrösse steht, und die Affinitätsgrössen der nämlichen Säuren bei verschiedenen Concentrationen, sowie die der verschiedenen Säuren, hängen unter einander in gesetzmässiger Weise zusammen; zu beachten ist, dass die Stärken der Säuren nicht den Affinitäts- oder Dissociations-Constanten (s. unten) selbst proportional sind, sondern (annähernd!) ihren Quadratwurzeln.

Die Ansicht, dass die Inversionsconstante mit der Grösse der von der Lösung benetzten Oberfläche variire, ist nach SPERANSKI (Z. Ph. 5, 607) unrichtig, und die beobachtete Wirkung von Glasperlen, Glaswolle u. s. f. erklärt sich, wie auch LINDET bestätigt fand (Chz. 27, 1208), durch Abgabe von Alkali seitens des Glases, also durch theilweise Neutralisation der Säure; auch der Einfluss starken äusseren Druckes ist zwar vorhanden, aber erweist sich keineswegs so gross, wie einige Forscher angenommen hatten (RÖNTGEN, P. II, 45, 98; TAMMANN, Z. Ph. 14, 444). Nach den Untersuchungen von RÖNTGEN, RAYMAN und SULZ (Z. Ph. 21, 481), STERN (P. II, 59, 652), sowie BOGOLAWJENSKI und TAMMANN (Z. Ph. 23, 13), verhalten sich ihm gegenüber starke Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure ...) und schwache Säuren (Phosphorsäure, Essigsäure ...) nicht in gleicher Weise, wobei jedoch ein- für allemal die wichtige Thatsache hervorgehoben sei, dass eine scharfe Abgrenzung starker und schwacher Säuren nicht möglich ist. Für starke Säuren fällt, annähernd unabhängig von Temperatur und Zuckergehalt der Lösung, mit von 1 bis 500 Atm. ansteigendem Drucke die Inversionsconstante für je 100 Atm. um etwa 1 Proc., und im Ganzen desto weniger, je weniger Säure vorhanden ist; oberhalb eines Gehaltes von 0,5 Molen Säure im Liter treten jedoch Differenzen auf, deren Gründe bisher unbekannt sind. Für schwache Säuren steigt, annähernd unabhängig von der Temperatur, aber parallel mit dem Zuckergehalte der Lösung, die Inversionsconstante für je 100 Atm. um etwa 2 Proc., und im Ganzen desto mehr, je weniger Säure vorhanden ist. Essigsäure würde demnach z. B. bei einem Drucke von 5000 Atm. doppelt so stark sein müssen, als bei gewöhnlichem atmosphärischen, der Einfluss des Druckes tritt also bei schwachen Säuren viel deutlicher hervor, ist aber immerhin auch bei ihnen nur gering. Dagegen verändert sich die Inversionsgeschwindigkeit bezw.

die Affinitätsgrösse aller Säuren in hohem Grade mit der Temperatur, indem sie in fast constantem Verhältnisse mit deren Ansteigen stark zunimmt.

Schon Kessler (S. ind. 1, 363), Behr (Z. 24, 778), und andere bereits oben genannte Forscher hatten wahrgenommen, dass in der Nähe von 0° C. verdünnte, und meist auch concentrirtere Säuren keine oder nur sehr geringe Reaction veranlassen, — wie denn z. B. nach Xhonneux (Z. 46, 469; S. B. 27, 203) Essigsäure von 0,50 oder 0,75 Proc. auf kalte Zuckerlösung nicht zersetzend, sondern geradezu conservirend wirkt —, dass aber mit steigender Temperatur das Inversionsvermögen innerhalb ziemlich enger Grenzen plötzlich unerwartet stark hervortritt, z. B. für Schwefelsäure bei 30 bis 40°, für Oxalsäure bei 40°, für Phosphorsäure bei 40 bis 50°, für Essigsäure bei 70 bis 80°; für Asparagin liegt die Grenze nach Degener (D. Z. 22, 66) bei 62°, für schweflige Säure nach Stiepel (Z. 46, 746) zwischen 30 und 35°, so dass z. B. für Lösungen von 10 g Zucker und 0,1871 g Schwefligsäure zu 100 g, die Constante bei 30° 0,00133, bei 35° aber 0,00251, also schon doppelt so gross ist. Spohr fand (J. pr. II, 32, 32 und Z. 35, 790; Z. Ph. 2, 194), dass bei vielen ein- und zweibasischen Säuren die Inversionsconstante bei 40° achtmal, und bei 55° 48 mal grösser ist als bei 25°, ja $^1/_4$-Normal-Essigsäure invertirte eine Zuckerlösung bei 25° binnen 30 Tagen nur zur Hälfte, bei 55° aber in einem Tage vollständig, so dass bei einer Differenz von 30° C. die Constante um das 60fache anwuchs. Desgleichen gebraucht, nach Trevor (Z. Ph. 10, 322), zur Inversion 20 procentiger Zuckerlösung um 1° Drehung, $^1/_{100}$-Normal-Bernsteinsäure bei 25° 16000 Minuten, bei 100° aber nur vier Minuten, also 400 mal weniger; die Constanten vieler Säuren, namentlich der schwächeren, werden daher erst bei höherer Temperatur überhaupt messbar. Für Salzsäure ist bei 100° die der vollständigen Inversion entsprechende Constante nach Trevor (a. a. O.) 17,92, nach Smith (Z. Ph. 25, 144) 16,00, nach Ley (Z. Ph. 30, 193) 16,80, und erweist sich als fast unabhängig von der Verdünnung, denn sie gilt für $v = 200$ bis 3200, wobei v das Volum in Litern bedeutet, das 1 g-Mol. Säure gelöst enthält; Flüchtigkeit der Säure, z. B. bei Essigsäure, beeinflusst an sich die Constante nicht, und innerhalb der Grenzen 25 bis 100° C. ist, für ein bestimmtes Temperatur-Intervall, die procentische Zunahme der Constanten für jeden Grad Celsius bei allen Säuren annähernd die gleiche, nämlich nach Hammerschmidt (Z. 40, 406) etwa

500 Proc. zwischen 0 bis 10°, 400 Proc. zwischen 30 bis 40°, und 300 Proc. zwischen 70 bis 80° C.

Nach SPOHR (a. a. O.) lässt sich dieser für alle Säuren annähernd gleiche Zusammenhang zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Temperatur durch die Formel $x = a^y . a^b$ ausdrücken, in der x die Inversionsconstante bei y^0, a die Energiezunahme für 1° C., und b einen von der Natur der Säure abhängigen Factor bedeutet. HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 465) hält auf Grund eingehender Versuche die Formel

$$C = (1,17123 - 0,00044777\,t)^{t-9,7}$$

für richtiger, in der t die Temperatur bezeichnet. Nach ARRHENIUS endlich (Z. Ph. 4, 227) ergiebt sich aus den Zahlenwerthen von URECH (B. 16, 765; 17, 2175) und SPOHR (Z. Ph. 2, 195), als Beziehung der Inversionsconstanten bei zwei zwischen 1 bis 55° C. liegenden Temperaturen t_1 und t_0 der Ausdruck

$$C_{t_1} = C_{t_0} . l^{\frac{A(T_1 - T_0)}{T_0 . T_1}},$$

worin T_1 und T_0 die entsprechenden absoluten Temperaturen sind, und A eine neue Constante darstellt, deren Werth SIGMOND bei 69,3° C. zu 12820 fand (Z. Ph. 27, 386). Diese ARRHENIUS-sche Formel ist übrigens nach LEY (Z. Ph. 30, 253) auch über 55° hinaus, und vermuthlich bis 100° C. zutreffend.

Als nächstliegende Erklärung für das Wachsen der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wurde früher allgemein angenommen, die „Stärke" der Säuren nehme bei höheren Wärmegraden zu. Diese Voraussetzung ist jedoch eine irrige. Nach Untersuchungen von ARRHENIUS (Z. Ph. 4, 227), TREVOR (Z. Ph. 10, 332), und JONES und DOUGLAS (Am. 26, 248) an starken Säuren, Alkalien, und deren Salzen, von JAHN (Z. Ph. 16, 72) und EULER (Z. Ph. 21, 257) an organischen fetten und aromatischen Säuren u. s. f. ist erwiesen, dass der Dissociationszustand im Allgemeinen mit der Temperatur nur wenig veränderlich ist, in wässeriger Lösung aber für die meisten Elektrolyte mit steigender Temperatur fällt (ARRHENIUS; SALVADORI, G. 26, 337). Als vermuthliche Ursache dieser Erscheinung betrachten ARRHENIUS und andere Forscher die von ABEGG (P. II, 60, 54), sowie DORN und VÖLLMER (P. II, 60, 468) beobachtete, in der Nähe von 0° für jeden Grad C. etwa 0,6 Proc. betragende Abnahme der Dielektricitäts-Constante des Wassers mit steigender Temperatur, denn diese Constante steht nach THOMSON und NERNST (Z. Ph.

13, 531) für jedes Medium im engsten Zusammenhange mit seiner dissociirenden Kraft. Gerade dieser Zusammenhang soll aber nach HELMHOLTZ dadurch verständlich werden, dass die Dielektricitäts-Constante durch die Zahl vorhandener Ionen bedingt ist, und dass ein Lösungsmittel, je stärker es selbst in Ionen zerfallen ist, desto stärker auch dissociirend wirkt; hiernach müsste also Wasser, dessen Dissociationsgrad (wie schon weiter oben erörtert) mit der Temperatur stark zunimmt, in der Wärme auch eine höhere Dielektricitäts-Constante haben, und die Dissociation der Elektrolyte fördern; da dies nicht der Fall ist, schliessen die angeführten Theorien offenbar einen bisher nicht aufgeklärten Mangel oder Widerspruch in sich.

Eine andere Erklärung des Wachsens der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, die ARRHENIUS'sche Hypothese vom „activen Zucker“, wird weiter unten zu erörtern sein.

Wie im Vorhergehenden erwähnt wurde, verdanken wir OSTWALD die Entdeckung eines nahen Zusammenhanges der Constanten für die Inversion, für die Zersetzung des Methylacetates, und für das elektrische Leitungsvermögen. Da nun, nach PLANCK (Z. Ph. 1, 577) und ARRHENIUS (Z. Ph. 1, 631), die den Affinitäts-Coëfficienten proportionalen Leitfähigkeiten zugleich auch die Maasszahlen des Dissociationszustandes der Säuren in ihre Ionen sind, so hat man den invertirenden Einfluss der Säuren als eine specifische Wirkung der freien Wasserstoff-Ionen anzusehen, und demgemäss zu erwarten, dass jede Säure eine desto grössere Inversionsgeschwindigkeit besitze, je mehr sie elektrolytisch dissociirt ist, je höher sich also die Zahl freier reactionsfähiger Ionen beläuft (OSTWALD, J. pr. II, 29, 385; N. Z. 13, 61). So wie indess die WILHELMY'sche Formel nur in erster Annäherung zutrifft, und namentlich für andere als die von WILHELMY angewandten mittleren Concentrationen nicht mehr genau stimmt (URECH, B. 17, 2165), so ist auch die von OSTWALD aufgefundene Proportionalität keine absolute (ARRHENIUS, Z. Ph. 4, 227; TREVOR, Z. Ph. 10, 322). Hinsichtlich der Schwankungen im Verhältnisse zwischen Ionen-Concentration und Inversionsgeschwindigkeit verhalten sich jedoch starke und schwache Säuren verschieden. Genaue Proportionalität ist überhaupt, auch bei Ausschluss aller Fehlerquellen, nur bei völliger Dissociation zu beobachten, während bei nur theilweiser die Geschwindigkeit für starke Säuren rascher, für schwache langsamer wächst als die Menge der Wasserstoff-Ionen (ARRHENIUS, Z. Ph. 4, 227 und 28, 317; PALMAER, Z. Ph. 22, 492;

Smith, Z. Ph. 25, 144; Ley, Z. Ph. 30, 193); ist also z. B. für völlig dissociirte Salzsäure bei 100° C. die Constante $C = 16$, so beträgt sie für eine n-mal concentrirtere Lösung nicht $n \times 16$, sondern erheblich mehr.

Zur Erklärung dieser Thatsache kann man zunächst anführen, dass starke Elektrolyte, besonders in höherer Concentration, viele Ionen bilden, die nach Noyes (Z. Ph. 9, 603), Euler (Z. Ph. 28, 619; 29, 612), und Arrhenius (Z. Ph. 31, 197) eine Erhöhung der dissociirenden Kraft des Wassers bedingen, der Ostwald's Gesetz keine Rechnung trägt. Ferner wird nach Arrhenius und nach Smith (a. a. O.) die Inversionsgeschwindigkeit dissociirter starker Säuren auch durch die Gegenwart undissociirter Elektrolyte, also auch durch die undissociirten Antheile der Säure selbst erhöht, und zwar proportional der Affinitätsgrösse der Elektrolyte, d. h. der Ionisirungs-Tendenz ihrer Anionen. Endlich zog Arrhenius (Z. Ph. 28, 317) die älteren Versuche von Tammann (Z. Ph. 9, 108) und Abegg (Z. Ph. 15, 256) heran, nach denen der osmotische Druck einer Mischung stets grösser befunden wurde als die Summe der Einzeldrucke, und folgerte hieraus, dass auch dem Betrage des Dissociationszustandes der Mischung „Zucker + Zusätze“ ein höherer Werth zukomme als der durch die Summe der Einzelfactoren angedeutete, dass also Zusätze jeder Art die Inversionsgeschwindigkeit C erhöhen müssen; statt directer Proportionalität zwischen der Menge m der Wasserstoff-Ionen und C besteht dann die Gleichung $C = am + bm^2$, in der a ein für alle Säuren gleicher, b aber ein variabler Factor ist, und aus der sich C für Bromwasserstoff, Schwefelsäure u. s. f. in mit Ostwald's Messungen gut übereinstimmender Weise berechnen lässt, wenn man a z. B. aus Versuchen mit Salzsäure kennt, und b aus solchen mit der betreffenden Gattung Ionen. Arrhenius dehnt seine Anschauungsweise über den Einfluss der Zusätze auch auf den Zucker selbst aus, und ebenso auf den im Laufe der Inversion aus ihm entstehenden Invertzucker, der dem Rohrzucker gleichwerthig wirken muss, da C während der Inversion nicht etwa parallel der Zeit und der abnehmenden Rohrzuckermenge fällt; so z. B. ist bei Benutzung von Salzsäure C, unter sonst gleichen Umständen, für Zuckerlösung von 20 Proc. 1,11 mal grösser als für solche von 10 Proc., für eine Lösung von 10 Proc. Rohr- nebst 10 Proc. Invertzucker aber ebenso gross wie für die 20 procentige Rohrzuckerlösung, es bewirken also die 10 Proc. Invertzucker eine Beschleunigung um 11 Proc.; die von Trevor (a. a. O.)

früher geäusserte Ansicht, dass der Zucker einen seiner Menge entsprechenden zurückdrängenden Einfluss auf die Dissociation der Säure ausübe, ist also ganz unzutreffend.

Gegenüber dieser Anschauungsweise von ARRHENIUS ist jedoch daran zu erinnern, dass, wie bei Besprechung des osmotischen Druckes angegeben (s. oben), die Versuche TAMMANN's und ABEGG's durch die neueren von WILDERMANN, OSAKA, NATANSON u. A. nicht bestätigt wurden. Diesen gemäss ist der osmotische Druck, und mit ihm auch der Dissociationszustand der Lösungen von Gemischen nicht grösser, vielmehr fast stets kleiner, als die Summe der Einzeldrucke erwarten liesse, und die Voraussetzungen, die ARRHENIUS zur Erklärung der von ihm (übrigens meist nur bei Verwendung starker Säuren) beobachteten Thatsachen heranzog, sind daher jedenfalls nicht zureichend.

Eine weitere Hypothese von ARRHENIUS, die um so mehr eingehender Besprechung bedarf, als dieser Forscher mit ihrer Hülfe auch die Zunahme der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zu deuten versuchte, ist die vom „activen Zucker“. Die erwähnte Zunahme erklärt nämlich ARRHENIUS (Z. Ph. **4**, 227) mittelst der Annahme, der Zucker gehe bei steigender Temperatur durch eine, unter Wärmeverbrauch (von 25460 cal. auf 1 Mol.) und unter Aufnahme von Wasser erfolgende Umlagerung der Atome, in „activen Zucker“ (Ma) über, dessen absolute Menge jedoch stets verschwindend klein gegenüber jener des unverändert bleibenden Zuckers (Mi) sei, so dass man bei allen Temperaturen Mi als constant ansehen, und bei gegebenen Temperaturen Ma und Mi als annähernd proportional betrachten könne; es gelte also die Gleichung $Ma = k \cdot Mi$, in der übrigens nach SIGMOND (Z. Ph. 27, 386) k aus zwei Coëfficienten bestehen dürfte, deren einer von der Natur des Zuckers abhängt, der andere von der des Lösungssystemes. Hinsichtlich der Inversion ist nun nach ARRHENIUS anzunehmen, dass die Säuren in doppelter Weise auf den Zucker einwirken, indem ausser dessen directer, der Anzahl freier Wasserstoff-Ionen proportionaler Zerlegung, noch eine Veränderung der Menge der Molecüle „activen Zuckers“ unter dem Einflusse der Ionen zu Stande kommt; bei starken Säuren z. B. nimmt diese Energie zu, und daher wächst die Inversionsconstante rascher, als dies die blosse Ionen-Concentration erwarten liesse. Bezeichnet man die aus OSTWALD's Versuchen bekannte Menge der Wasserstoff-Ionen im Liter mit m, so ist für Lösungen mit 10 g Zucker in 100 ccm, bei 25° C., die Inversionsconstante ver-

schiedener Säuren bei verschiedenen Concentrationen $c = 36{,}4 . m . f(m)$; für $m < 0{,}01$ ist, bei kleinem Wachsthume von m, die Zunahme an Molecülen „activen Zuckers“ relativ sehr erheblich, während sie für $m > 0{,}01$ viel geringer, und beinahe proportional dem Wachsthume von m befunden wird.

Ueber die Art der Umlagerung des inactiven Zuckers in activen, und über die Natur des letzteren hat sich ARRHENIUS anfänglich gar nicht geäussert, während er später nur erwähnte, activer Zucker möge $C_{12}H_{22}O_{11} \pm m H_2O$ sein, wobei m eine sehr kleine Zahl oder auch Null bedeute (Z. Ph. 28, 322). Nach EULER (Z. Ph. 32, 348; B. 33, 3202) sollte der Zucker bei der Umlagerung zunächst in eine „salzartige Modification vom Charakter eines Neutralsalzes“ übergehen, und zwar unter Volumzunahme, die die Contraction bei der Inversion erklärlich mache, und auch von ROTHMUND's Deutung der RÖNTGEN'schen Versuche erfordert werde, der gemäss steigender Druck nicht den Dissociationsgrad der Säure herabsetzt, sondern die Menge des activen Zuckers (Z. Ph. 20, 168); weiterhin sollte dann diese salzartige Modification in Glykose- und Fruktose-Ionen dissociirt werden, — eine Anschauung, die dahin führt, die schon weiter oben wiederholt erwähnte Annahme von der „sauren Natur“ des Rohrzuckers und der Hexosen zu machen.

Derartige Argumentationen lassen indessen, wie LIPPMANN hervorhob (B. 33, 3560), grosse Lücken offen: die Gleichung „activer Zucker“ = Zucker + $m H_2O$ giebt keine Erklärung, und bietet für die Fälle $m \leqq 0$ keinerlei Anhalt; der Wärmeverbrauch bei der Umlagerung ist mit der Wärmeentwickelung bei der totalen Inversion nicht zu vereinbaren; die Umlagerung des Zuckers in eine Modification von Neutralsalz-Charakter ist nicht vorstellbar; von einer Dissociation des Zuckers und von Zucker-Ionen kann man sich kein Bild machen, um so mehr, als die Zuckerarten Nichtleiter sind, und Glykose und Fruktose in keinerlei Ionen-artigem Gegensatze stehen; ROTHMUND's Theorie ist mit der bei der Inversion stattfindenden Contraction nicht vereinbar, und steht im Widerspruche mit den Beobachtungen von STERN und anderen Forschern (s. oben), u. s. f. Diesen Einwänden gegenüber schränkte EULER (B. 34, 1568; Z. Ph. 36, 643) einige seiner Folgerungen ein, z. B. die aus ROTHMUND's Angaben, und führte die erwähnten Widersprüche auf das verschiedene Verhalten starker und schwacher Säuren zurück (zwischen denen aber leider keine scharfe Grenze besteht!); er liess ferner einige Punkte seiner

Lehren ganz fallen, z. B. die Umwandlungs-Hypothese, und räumte auch ein, dass Glykose und Fruktose nicht die Ionen des Zuckers seien, und dass man diese zur Zeit überhaupt nicht anzugeben vermöge; dagegen hielt er daran fest, dass der Zucker dissociirt sei, erklärte den „dissociirten Zucker“ geradezu für identisch mit dem „activen Zucker“, und glaubte mit Hülfe der Zucker-Ionen zu einer klareren Darstellung des Inversionsvorganges und der Rolle der $\overset{+}{H}$-Ionen (z. B. gegenüber jener der $\overset{+}{K}$-Ionen aus Chlorkalium) zu gelangen. Absolute elektrische Nichtleiter gäbe es nach HELMHOLTZ ohnehin wohl nicht, und wenn beim Zucker die Leitfähigkeit, der Kleinheit der Dissociation wegen, zu schwach sei, um sich durch den Versuch direct ermitteln zu lassen, so gelinge es doch, einen Nachweis der Dissociation indirect, vermöge anderer, feinerer Methoden zu erbringen, wie dies MADSEN, KULLGREN und COHEN gezeigt hätten.

MADSEN (Z. Ph. 36, 290) beobachtete bei der Verseifung von Essigester (0,024 85-normal) mit Natron (0,024 85-n.) in Gegenwart von Rohrzucker (0,1014-n.), Glykose (0,099 72-n.), und Fruktose (0,060 49-n.) stets ein erhebliches Sinken des Geschwindigkeits-Coëfficienten C, führte dieses auf die Bildung von Saccharaten zurück, und schloss hieraus auf die „saure Natur“ der drei Zucker, für die er „Neutralisationswärmen“ von 3302, 5342 und 6871 Kal. berechnete; doch sollen diese Zahlen keinen Maassstab für die Stärke der sauren Natur darstellen, da z. B. der für Fruktose gefundene Betrag auffälliger Weise fast 50 Proc. der Neutralisationswärme starker Säuren durch starke Basen, und über 200 Proc. von jener der Blausäure bei der nämlichen Temperatur erreicht. Nachstehende Tabelle MADSEN's enthält in Spalte (2) und (3) die Coëfficienten für die geprüften Lösungen und für die entsprechenden Mengen Natron allein, in Spalte (4) das Verhältniss der Werthe (2):(3), d. i. den Procentsatz des nach dem Zuckerzusatze noch als frei anzunehmenden Natrons, und in Spalte (5) den Coëfficienten k der Gleichung $c_1 . c_2 = k . c_3$, in der c_1, c_2, c_3 die Concentrationen von Zucker, Natron, und gebildetem Saccharat bedeuten:

Zusatz von	(1) Temperatur	(2)	(3)	(4)	(5)
	10,52	0,801	2,32	34,52	0,044 86
Rohrzucker . . .	26,60	2,680	6,51	41,16	0,060 70
	39,81	6,560	14,03	46,77	0,077 52

Zusatz von	(1) Temperatur	(2)	(3)	(4)	(5)
	10,50	0,336	2,32	14,48	0,013 28
Glykose	27,91	1,584	7,05	22,43	0,023 26
	40,86	4,311	14,89	28,96	0,033 45
	10,35	0,342	2,29	14,94	0,006 91
Fruktose	28,25	1,835	7,19	25,47	0,014 34
	33,50	4,221	13,04	32,38	0,020 92

Cohen (Z. 37, 69) prüfte die nämliche Reaction in Gegenwart von Rohr-, Invert-, Traubenzucker und Mannit; während bei Verseifung von $^1/_{40}$-n.-Essigester mit $^1/_{40}$-n.-Natron bei 25° in rein wässeriger Lösung $C = 6{,}86$ betrug, fand sich für die Lösung mit:

	$^1/_5$-n.	$^1/_{10}$-n.	$^1/_{20}$-n.	$^1/_{40}$-n.	$^1/_{80}$-n.
Rohrzucker	2,01	3,12	4,29	5,19	5,88
Invertzucker	0,38	0,67	1,17	2,03	3,38
Glykose	0,79	1,37	2,32	3,69	4,79
Fruktose.	0,59	1,02	1,88	3,04	4,27
Mannit	5,17	5,85	6,18	6,40	6,81

Es verringern also in steigendem Maasse schon kleine Zusätze von Rohr-, Trauben-, Invert- und Fruchtzucker C ganz bedeutend, offenbar in Folge von Saccharatbildung, während Mannit kaum einwirkt, „weil bei ihm die Salzbildung ausgeschlossen ist“; demgemäss kommen dem Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker (in dieser Reihenfolge steigende) schwach saure Eigenschaften zu.

Auch nach Kullgren (Z. Ph. 37, 613) fällt bei der Verseifung des Essigesters unter den von Cohen eingehaltenen Bedingungen, C auf Zusatz von Rohrzucker, Glycerin, Alkohol, Methylalkohol, und Aceton (bei 20,7°) bedeutend, z. B. schon bei Zugabe von fünf Volumprocenten Zucker bezw. Glycerin um etwa 73 bezw. 5 Proc., während die anderen Substanzen erst bei höheren Concentrationen merkbar einwirken. Als Ursache dieser Erscheinung kommt nach Kullgren für Zucker jedenfalls Saccharatbildung in Betracht, und der Factor k in der oben angeführten Gleichung $C_1 . C_2 = k . C_3$, der dieser Annahme nach constant sein müsste, wird durch den Versuch thatsächlich annähernd constant gefunden:

Menge des Zuckers:	$^1/_{40}$-n	$^1/_{20}$-n	$^1/_{10}$-n	$^1/_5$-n	$^1/_3$-n	$^3/_4$-n
$k \times 10^4$	711	729	825	829	720	806.

Es stimmen ferner die elektrischen Leitfähigkeiten L des $^1/_{10}$-n-Natrons, für die, bei Zusatz von 0 bis 15,87 Volumprocenten Zucker, von $L \times 10^{-7} = 4{,}40$ bis $L \times 10^{-7} = 0{,}78$ allmählich abnehmende Werthe beobachtet wurden, ungefähr mit jenen überein, die sich für die Lösungen von Zucker nebst Natron berechnen, wenn man annimmt, dass der Dissociationsgrad des Natriumsaccharates jenem der Capronsäure, und dass der die moleculare Leitfähigkeit verändernde Einfluss des Saccharat-Ions jenem des Acetat-Ions gleich sei; kleine Zusätze von Zucker vermindern die Leitfähigkeit des Natrons relativ mehr als die Reactions-Geschwindigkeit der Verseifung, grössere verhalten sich aber umgekehrt. — Für Glycerin, und noch mehr für Alkohol, Methylalkohol, und Aceton, reicht die Annahme von der Entstehung chemischer Verbindungen nicht aus (der Factor k ist variabel und wächst mit steigender Menge des Zusatzes), man könnte also zunächst die Mitwirkung physikalischer Ursachen vermuthen, vor allem solcher, die vom Lösungsmittel ausgehen. Dieses beeinflusst z. B. in ihm erfolgende Reactionen: 1. durch Veränderungen in den Concentrationen reagirender Stoffe, wie dies schon die oben angeführten Zahlen zeigen; 2. durch Veränderungen, die seine dissociirende Kraft in den Dissociationszuständen bewirkt; diese werden aber bei starken Elektrolyten, wie Natron, durch Zusatz bis 10 Proc. betragender Mengen Nichtleiter nach ARRHENIUS (Z. Ph. 9, 487) und COHEN (Z. Ph. 25, 1) nicht verändert; 3. durch Veränderungen in den Beweglichkeiten gelöster Stoffe; bis 10 Proc. betragende Mengen Nichtleiter üben aber nach WAKEMAN (Z. Ph. 11, 49) zwar auf die Leitfähigkeit schon einen grossen Einfluss aus, nicht aber in der Regel auf die innere Reibung (ARRHENIUS, Z. Ph. 1, 285), und selbst wenn sie dies thun, können sie trotzdem die Reactionsgeschwindigkeit beschleunigen (WALKER und KAY, Z. Ph. 37, 617). Da demnach alle diese Voraussetzungen nicht hinreichen, um die Inconstanz von k zu erklären, erübrigt nach KULLGREN nur die Annahme, dass auch der Essigester mehr oder minder dissociirt sei, und das Verhältniss Ma. Mi auch bei ihm Veränderungen unterliege.

Zu Gunsten der von MADSEN, COHEN, und KULLGREN aufgestellten, und auch von MARTIN und MASSON (Chz. 25, 414) gebilligten Lehren sprechen nach EULER (Z. Ph. 36, 643) hauptsächlich noch zwei Punkte: 1. Der verzögernde Einfluss, den die Inversionsgeschwindigkeit durch gewisse Zusätze erfährt, z. B. durch

Alkohol (s. unten), lässt sich dadurch erklären, dass die Dielektricitäts-Constante der Lösung verringert wird, und daher auch die Dissociation des Zuckers zurückgeht, — was keinesfalls durch die innere Reibung hervorgerufen sein kann, wie BUCHBÖCK glaubte (Z. Ph. 23, 123; 34, 229). 2. Wenn Zucker dissociationsfähig ist, so kann man den Einfluss der Temperatur auf die Inversionsgeschwindigkeit als einen solchen auf die Dissociations-Constanten der Componenten auffassen: Auf Grund der oben angeführten Verseifungsversuche berechnete KULLGREN (Z. Ph. 41, 413 und 421) aus den Zahlen von COHEN: für Zucker bei 20,7° $C = 1{,}05 \times 10^{-13}$ und für Invertzucker bei 25° $C = 7{,}20 \times 10^{-13}$, ferner aus den Zahlen von MADSEN: für Zucker bei 10,5° $C = 7 \times 10^{-14}$, und für Zucker bei 39,8° $C = 41{,}8 \times 10^{-14}$. Die Dissociation wächst also mit steigender Temperatur langsamer wie die des Wassers, für die sich nach COHEN $0{,}79 \times 10^{-14}$ bei 20,7°, nach MADSEN $0{,}31 \times 10^{-14}$ bei 10,5° und $3{,}2 \times 10^{-14}$ bei 39,8° ergiebt, ist aber von derselben Grössenordnung wie diese; ein analoges Verhältniss hatte EULER schon betreffs der Dissociationswärmen abgeleitet, denn bezeichnet man diese für Zucker und Wasser mit Q_z und Q_w, so ist die Constante A der Temperaturformel von ARRHENIUS $A = \frac{Q_z + Q_w}{2}$, und da annähernd $A = 12\,800$ und $Q_w = 13\,600$ zu setzen ist, ergiebt sich $Q_z = 12\,000$ Kal. Ob sich die Dissociationsconstante des Zuckers mit steigender Temperatur thatsächlich so verändert, wie dies die Berechnung ergibt, lässt sich aus den wenigen vorliegenden Bestimmungen nicht ersehen.

Die Gesammtheit der obigen, von EULER herangezogenen und seinen Ausführungen zu Grunde gelegten Theorien kann indessen, wie LIPPMANN hervorhebt (B. 34, 3747), noch keineswegs überzeugend wirken. Schon MADSEN's Ausdruck „Neutralisationswärme“ enthält eine gewisse petitio principii, und die Quelle der von ihm gemessenen Wärmetönungen steht nicht einmal völlig eindeutig fest, da doch Glykose und besonders Fruktose durch Alkali sehr leicht verändert und unter Säurebildung zersetzt werden. Die annähernde Uebereinstimmung gewisser rechnerischer Daten bei KULLGREN verliert durch die Uncontrolirbarkeit mehrerer seiner mannigfachen Voraussetzungen erheblich an Werth, und den Erklärungen, die er für die von ihm beobachteten sehr verwickelten Vorgänge giebt, fehlt die Einheitlichkeit: nur bei Zucker gehen sie von einer Saccharatbildung aus, beim Glycerin

aber sollen ausserdem wenigstens theilweise, und bei den übrigen Substanzen fast durchaus, noch ganz andere Ursachen thätig sein, neben denen jedoch schliesslich auch noch eine Dissociation des Essigesters angenommen werden muss; dass wieder Mannit nicht einwirkt, schreibt COHEN der Unmöglichkeit einer Salzbildung zu, während thatsächlich auch Mannit Alkaliverbindungen eingeht, die aber allerdings in verdünnter Lösung unbeständiger sind als die des Zuckers. Deutlichere Erklärung der Volumveränderungen und Wärmetönungen bei der Inversion, des Inversionsvorganges und der Rolle der Wasserstoff-Ionen selbst, sowie des, häufig nicht nur dem Grade, sondern der ganzen Richtung nach völlig verschiedenen Verhaltens „starker“ und „schwacher“ Säuren, werden vorerst auch durch die Hypothese von den Zucker-Ionen entschieden nicht ermöglicht. Gegen die Annahme solcher Ionen überhaupt spricht aber, ganz abgesehen von der neutralen Reaction der Zucker gegenüber den empfindlichsten Indicatoren (ASTRUC und MURCO, C. r. 131, 943), und vom Mangel elektrischen Leitungsvermögens, — das nach KULLGREN (Z. Ph. 41, 415) z. B. für reine Zuckerlösung nicht grösser ist als für das Wasser allein —, vor allem der von LOOMIS (Z. ph. 37, 425) mittelst der feinsten kryoskopischen Methoden geführte Nachweis, dass die Gefrierpunktsdepression für Zucker, Glykose, Fruktose, Laktose, Maltose, und noch 21 andere Nichtleiter auch in äusserster Verdünnung, und über $m = 0{,}01$ hinaus, den theoretischen VAN'T HOFF'schen Werth 1,85 bis 1,86 ergiebt, so dass keinerlei Anzeichen irgend welcher Dissociation hervortritt; aus osmotischen Versuchen hatte PONSOT schon früher die nämliche Folgerung gezogen (Bl. III, 19, 9). Endlich ist noch daran zu erinnern, dass EULER selbst (Z. Ph. 36, 643) betreffs der durch ihn vertretenen Theorie zugesteht, sie berechtige nur zu Schlüssen auf Art und Richtung der Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den Systemen Zucker-Wasser und Glykose-Fruktose, nicht aber zu solchen auf die Inversions-Geschwindigkeit, — obwohl sie ursprünglich doch gerade zu diesem Zwecke aufgestellt wurde; ferner räumt KULLGREN ein (Z. Ph. 41, 407), dass auch die Voraussetzung der Dissociation von Rohr- und Invertzucker nicht hinreiche, um das Wachsen der Inversionsgeschwindigkeit bei Einwirkung von Wasser oder Salzen (s. unten) quantitativ zu erklären, dass vielmehr hierzu die Annahme einer Säurebildung aus Invertzucker erforderlich sei.

Nach einer von KULLGREN später (Z. Ph. 43, 701) gegebenen,

sichtlich angreifbare Punkte bietenden Auseinandersetzung, soll allerdings die Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur doch wieder grösstentheils auf jener der Dissociations-Constanten des Wassers und des Zuckers beruhen. Ist R die ursprüngliche, und x die zur Zeit t umgewandelte Menge Zucker, K eine Constante, d_1 der Dissociationsgrad für Zucker, und d_2 der für Wasser, so hat man $\frac{dx}{dt} = k . d_1 . (R - x) d_2$, oder bei Einführung der den Dissociationsgraden proportionalen Dissociations-Constanten,

$$\frac{dx}{dt} = k' . K_R . K_W (R - x), \text{ also } k' . K_R . K_W = \frac{1}{t} \log \frac{R}{R-x} = C_{t_1}.$$

Aus Untersuchungen von KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER (P. II, 53, 209) bezw. MADSEN (Z. Ph. 36, 290) ergiebt sich für die Veränderlichkeit von K_W und K_R mit der Temperatur: bei 10,5, 26,6, 39,8° $K_W = 0{,}325 \times 10^{-14}$, $1{,}230 \times 10^{-14}$, $3{,}240 \times 10^{-14}$, bezw. $K_R = 7{,}24 \times 10^{-14}$, $20{,}40 \times 10^{-14}$, $41{,}80 \times 10^{-14}$. Nach der Formel von ARRHENIUS, in der A die halbe Umwandlungswärme beim Uebergange von Zucker in activen Zucker bedeutet ($A = 12\,810$), wächst $K_R . K_W$ bei diesen drei Temperaturen im berechneten Verhältnisse 1 : 10,66 : 57,6, während die Beobachtung für C_{t_1} das Verhältniss 1 : 11,34 : 68,9 ergiebt; es müsste aber 1 : 1,06 : 1,20 sein, wenn nicht ein Anwachsen der Dissociations-Constanten für Zucker und Wasser einträte, und die Hauptursache für das Wachsen der Inversions-Geschwindigkeit bei höherer Temperatur wäre. Da nach VAN'T HOFF, wenn q_1 und q_2 die Dissociationswärmen von Zucker und Wasser sind, für die Dissociations-Constanten gilt:

$$\frac{d \log nat K_R}{d T} = \frac{q_1}{2 T^2}$$

und

$$\frac{d \log nat K_W}{d T} = \frac{q_2}{2 T^2},$$

also

$$\frac{d \log nat K_R . K_W}{d T} = \frac{q_1 + q_2}{2 T^2},$$

so müsste sich das Anwachsen der Reactionsgeschwindigkeit mit der Temperatur auch aus q_1 und q_2 berechnen lassen.

Insofern die Inversion des Zuckers nur durch freie Wasserstoff-Ionen erfolgt, kann die invertirende Wirkung einer Lösung

als Reagens auf diese Ionen betrachtet werden, und die Messung der Inversions-Geschwindigkeit bildet daher ein Mittel, die Zahl der freien Wasserstoff-Ionen, also den Dissociationszustand einer Lösung, zu bestimmen, auch wenn sie, z. B. bei Gegenwart saurer Salze, ein Gemenge verschiedenartiger Ionen enthält (OSTWALD, J. pr. II, 29, 385 und N. Z. 13, 61; Z. Ph. 9, 560). Für schwache Säuren, für saure Salze mehrbasischer Säuren, und für die Lösungen vieler organischer Salze, auf deren höchst verwickelten hydrolytischen und Dissociations-Zustand KAHLENBERG und DAVIS hinwiesen (Am. 21, 1), ist hierbei namentlich die Bestimmung bei hoher Temperatur (100° C.) von grösstem Werthe, weil erst bei dieser die ausserordentlich geringen Werthe der Inversions-Constanten überhaupt deutlich messbar werden; so z. B. invertiren nach TREVOR (Z. Ph. 10, 322) die sauren Alkalisalze der Fumarsäure, bei $v = 256$, eine Zuckermenge, die 8° Drehung entspricht, selbst bei 100° C. erst binnen drei Stunden, während die freie Säure dies binnen acht Minuten vollbringt. Auch nach SMITH (Z. Ph. 25, 144) ist für saure Salze die Inversionsgeschwindigkeit bei 25° fast Null, während bei 100° die Wirkung der Wasserstoff-Ionen deutlich hervortritt; in Uebereinstimmung mit TREVOR (a. a. O.) und NOYES (Z. Ph. 11, 495) soll deren Menge unabhängig von der Concentration des sauren Salzes sein, dagegen abhängig nicht nur von der Dissociationsconstante des Säure-Ions, sondern auch von der der freien Säure, wie dies für manche Salze schon früher auch PRINSEN-GEERLIGS angegeben hatte (D. Z. 23, 291). Insoweit beständige Säuren in Frage kommen, ergeben nach SMITH die Messungen bei 100° auch noch für die grössten Verdünnungen völlig zuverlässige Resultate; so z. B. lag für die sauren Salze der Sebacinsäure die Grenze für 1 Mol Wasserstoff-Ionen erst jenseits 143 000, vermuthlich nahe bei 150 000 Litern Lösung (Z. Ph. 25, 223 und 231). Ebenso ist selbst für ganz schwache organische Säuren und ihre sauren Salze die Dissociation des ersten und des zweiten Wasserstoff-Atomes mit Sicherheit messbar (SMITH, Z. Ph. 25, 198, 226, 260), auch tritt die charakteristische Natur einzelner Säuren deutlich hervor, z. B. die der Brom- und Chlor-Nitranilsäure, der Krokonsäure, Leukonsäure, und Rhodizonsäure (COFFETTI, Z. Ph. 36, 106), und in gleicher Weise auch die verschiedene Constitution isomerer Säuren: es ergaben z. B. nach BILLITZER (M. 20, 672), in $^1/_4$-n-Lösung, die n-Valeriansäure, Isovaleriansäure, Methyl-Aethyl-Essigsäure, und Trimethyl-Essigsäure die Constanten 0,0471, 0,0542,

0,0512, 0,0306, die sich wie 1:1,15:1,08:0,65 verhalten. Seit den ersten Untersuchungen von TREVOR (a. a. O.) und NOYES (Z. Ph. 13, 417), die den Dissociationszustand der normalen und sauren Alkalisalze vieler schwächerer organischer Säuren, und auch dieser Säuren selbst betrafen, z. B. der Adipinsäure, Aethyl-Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Brenzweinsäure, Citronensäure, Dimethyl-Malonsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Korksäure, Maleïnsäure, Malonsäure, Mesakonsäure, o- und m-Phtalsäure, sind noch eine grosse Anzahl anderer veröffentlicht worden, auf deren Einzelheiten jedoch an dieser Stelle unmöglich eingegangen werden kann; übrigens war die Thatsache der Inversion durch die sauren Salze der Apfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, u. s. f., schon DUBRUNFAUT, QUEIS (C. 89b, 587), RAYMAN (Z. B. 18, 516), und anderen Forschern bekannt. Als Beispiel für den praktischen Werth derartiger Untersuchungen sei angeführt, dass MAGNANINI die seit Langem strittige Frage, ob beim Gypsen des Weines saures oder neutrales Kaliumsulfat entstehe, durch Messung der Inversions-Geschwindigkeit zu Gunsten letzterer Meinung zu entscheiden vermochte (C. 1903b, 856).

Was die anorganischen Salze anbelangt, so bietet, wie schon angedeutet, die in ihren Lösungen häufig vorhandene Mischung von unveränderten, hydrolysirten, dissociirten Producten, u. s. f., der Erlangung eindeutiger Resultate noch grosse Schwierigkeiten, um so mehr, als nach KULLGREN (Z. Ph. 41, 407; Z. 53, 344) neben der Wirkung der Salze auch eine solche des Wassers zu berücksichtigen ist, das aus Zucker Säuren bildet, und durch deren beschleunigenden Einfluss die etwa herrschenden einfachen Gesetze verdunkelt. Letztere treten wohl überhaupt nur bei solchen Salzen deutlicher hervor, die hohe Inversionsconstanten besitzen und stark hydrolysirt sind (wie z. B. die des Aluminiums und Berylliums), weil dann die Menge der aus Zucker entstehenden Säure hinter der durch Hydrolyse gebildeten gänzlich zurücktritt, während anderenfalls C nothwendiger Weise parallel mit der Zeit wachsen muss; so z. B. bleibt, nach KULLGREN, bei 100°, für $^3/_{40}$-n-$AlCl_3$-Lösung C im Verlaufe der Reaction fast constant, nämlich 0,0625 und 0,0611, für die $^1/_2$-n-Lösungen der Nitrate des Bleies, Zinks, Magnesiums, und Cadmiums steigt aber C von 0,010 30 auf 0,011 47, von 0,003 50 auf 0,003 96, von 0,000 521 auf 0,000 919, und von 0,000 455 auf 0,000 871, also um 11,3, 13,1, 76, und 91 Proc.

Untersucht sind (meist bei 100°), wie zum Theil schon weiter

oben erwähnt wurde, die Chloride und Sulfate der Alkalien und Erdalkalien (SMITH, Z. Ph. 25, 144; LEY, Z. Ph. 30, 193), die Chloride des Aluminiums, Bleies, Kupfers und Quecksilbers, sowie die Sulfate des Zinks und Aluminiums (LEY, B. 30, 2192), die Nitrate des Cadmiums, Bleies, Zinks und Aluminiums (WALKER und ASTON, N. 71, 820; Z. Ph. 17, 749), die Chloride, Sulfate, Nitrate, und Acetate des Chroms (WHITNEY, Z. Ph. 20, 28), die Halogenverbindungen, Sulfate und Alaune mehrerer Schwermetalle (LONG, Am. 18, 120 und 693; 19, 683 und 895. KAHLENBERG und DAVIS, Am. 21, 1; C. 99, 598), einige Hydrazinsalze (BACH, Z. Ph. 9, 250), die Chlorhydrate verschiedener schwacher Basen (WALKER und ASTON, a. a. O.), u. s. f. Aus der grossen Reihe älterer Bestimmungen seien, der erwähnten Unsicherheiten wegen, nur einige Beispiele angeführt, nämlich die Befunde von LONG für 20procentige Zuckerlösung bei 85° (I.), von WALKER und ASTON für $^1/_2$-n-Lösungen bei 80° (II.), und von KAHLENBERG und DAVIS für $^1/_2$-n-Lösungen bei 18 und 100° (III.):

I. Für Eisenalaun	0,000 01	Für Eisenchlorür	0,001 64
„ Zinksulfat	0,000 40	„ Eisenjodür	0,001 98
„ Mangansulfat	0,000 52	„ Bleinitrat	0,002 44
„ Eisen-Ammonium-Alaun	0,000 68	„ Eisenbromür ($^1/_2$-n)	0,003 00
„ Eisensulfat	0,000 85	„ Cadmiumchlorid	0,018 35
„ Manganchlorür	0,000 95	„ Alaun ($^1/_4$-n)	0,010 00

II. Für das Nitrat von Cadmium	0,000 15
„ „ „ „ Zink	0,000 21
„ „ „ „ Blei	0,001 59
„ „ „ „ Aluminium	0,007 70

	Stunden	
III. Für die Chloride von Ammonium	80	0,000 00
„ „ „ „ Mangan	48	0,000 16
„ „ „ „ Quecksilber	22	0,005 42
„ „ „ „ Aluminium	45	0,042 20
„ „ „ „ Kupfer	65	Inversion völlig
„ „ „ „ Cadmium	—	„ „ bei 100°
Für die Sulfate von Ammonium	80	0,000 00
„ „ „ „ Kalium	25	Inversion beginnend
„ „ „ „ Mangan	35	„ „
„ „ „ „ Cadmium	45	„ „
„ „ „ „ Zink	80	„ „
„ „ „ „ Nickel	9	0,002 81
„ „ „ „ Kalium-Aluminium	83	0,014 64
„ „ „ „ Aluminium	55	0,030 26

	Stunden	
Für die Sulfate von Zink	8	0,110 89 bei 100°
„ „ „ „ Kupfer	28	0,155 86
„ „ „ „ Cadmium	8	0,220 49 bei 100°
„ „ „ „ Kalium-Eisen	1	Inversion stark
„ „ „ „ Ammonium-Eisen	1	Inversion stark

Nach LEY (a. a. O.) ermöglichen derartige Messungen die quantitative Schätzung der Basicitäten der Metalle, wie denn z. B. die Chloride von Ba und Mg fast gar nicht, die von K, Li, Zn und Pb kaum, die von Al, Cu und Cd etwas, die von Hg und Ur ziemlich, und die von Ce, La, und Be stark invertirend wirken; ähnliche Ansichten äusserten auch KAHLENBERG und DAVIS (a. a. O.), BRUNNER (Z. Ph. 32, 133), und KULLGREN (Chz. 25, 399), stellten aber andere Reihenfolgen auf, z. B. Mn, Cd, Cu, Hg, Al, oder Mg, Cd, Zn, Pb, Al.

Ueber das eigentliche Wesen der Inversion, d. h. die sogen. katalytische, von den unverändert bleibenden Säuren bezw. Wasserstoffionen ausgehende Wirkung, die nach WEGSCHEIDER (M. 21, 703) durch die Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + \overset{+}{H} = 2\,C_6H_{12}O_6 + \overset{+}{H}$ wiederzugeben ist, und nach HENRI (C. 1903 b, 1103) zu den einfachsten Fällen reiner Katalyse ohne Zwischenstufen zählt, verbreitet die Dissociations-Theorie nicht mehr Licht als die älteren, schon von NENCKI (J. pr. II, 17, 2) kritisirten Lehren; die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen lässt sich eben vorerst nur als Thatsache anerkennen, aber nicht aus den Eigenschaften der Wasserstoffionen ableiten, und wenn man sie etwa durch die Angaben verständlich zu machen sucht, dass eigenthümliche Schwingungszustände der Katalysatoren auf den Zucker übertragen werden (STOHMANN, Biol. 31, 364), oder dass die Ionen als hydratisirt und als Ueberträger des an sie gebundenen, in statu nascendi befindlichen, und daher besonders reactionsfähigen Wassers anzusehen sind (NOYES und SAMMET, Z. Ph. 41, 22; ROHLAND, Z. Ph. 41, 739), so stellt man nicht Erklärungen auf, sondern weitere Hypothesen. Hingegen giebt die Dissociations-Theorie bis zu gewissem Grade über eine Erscheinung Aufschluss, die schon LÖWENTHAL und LENSSEN (J. pr. I, 85, 321) beobachteten, jedoch, namentlich soweit sie einbasische Säuren betrifft, nicht zu deuten vermochten: die Veränderung der Inversionsgeschwindigkeit freier Säuren durch gleichzeitige Gegenwart ihrer Neutralsalze.

Nach SPOHR (J. pr. II, 32, 32 und Z. 35, 790; Z. Ph. 2, 194

und Z. 36, 279), der sich mit der Erforschung dieses Problemes besonders beschäftigt hat, ist zunächst auf die Stärke der Affinitätsgrösse der Säuren Rücksicht zu nehmen. Bei starken Säuren, vom Typus der Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, bewirkt ein Zusatz äquivalenter Mengen ihrer Chloride und Nitrate stets eine Erhöhung der Inversionsconstanten, die 10, ja 20 Proc. betragen kann, und für Salze mit Basen der nämlichen Reihe des periodischen Systems desto geringer ausfällt, je höher deren Moleculargewicht ansteigt. Bei constanter Menge der Säure nimmt diese Erhöhung ungefähr proportional der Menge des Neutralsalzes zu, und wächst mit der Affinitätsgrösse der Säure; trägt man die Inversionsconstanten der Säure allein als Abscissen, die der Säure nebst äquivalenter Menge Neutralsalz als Ordinaten auf, so erhält man eine Parabel der Gleichung $(y + a)^2 = p\ (x + \beta)$, die Wirkung des Salzes erscheint demnach als einfache Function der Affinitätsgrösse. Von der Concentration der Säure ist die procentische Veränderung der Inversionsgeschwindigkeit durch eine gegebene Menge Neutralsalz beinahe unabhängig, die absolute Veränderung aber wächst mit steigender Concentration der Säure; bei verschiedenen Concentrationen der nämlichen Säure, aber gleichbleibenden Salzmengen, stehen die Veränderungen der Inversionsconstanten im Verhältnisse der Affinitätsgrössen der verschiedenen Concentrationsstufen der Säure, und da diese gesetzmässig zusammenhängen, so lässt sich der Einfluss des Salzes für alle möglichen Mengenverhältnisse von Säure und Salz errechnen, sobald man die Inversionsconstante für eine bestimmte Säureconcentration, sowie für diese, bei Zugabe einer beliebigen Menge Neutralsalzes, kennt. Mit steigender Temperatur endlich steigert sich, unter sonst gleichen Umständen, auch die Wirkung der Neutralsalze, doch besteht nur anfangs ungefähre Proportionalität, während später die Grössen des Zuwachses wieder abnehmen. Bei mehrbasischen Säuren treten die meisten dieser Regelmässigkeiten weniger deutlich hervor; bei constanter Concentration wirken kleinere Salzmengen am relativ stärksten, und bei gleichbleibender Salzmenge wird die verdünnte Säure relativ mehr beeinflusst als die concentrirte.

Bei schwächeren und schwachen Säuren bewirkt ein Zusatz äquivalenter Mengen Neutralsalze häufig eine Erniedrigung der Inversionsconstanten, die, z. B. für Essigsäure, bei 25° C., 97,5 Proc. ihres ganzen Betrages erreichen kann; mit steigender Temperatur wächst auch diese Erniedrigung, und zwar desto

mehr, je weiter die Temperatur zunimmt. Schon die Schwefelsäure gehört zu diesen schwächeren Säuren, und besitzt für sich allein eine höhere Inversionsconstante, als auf Zusatz von Kaliumsulfat, oder wie BACH (Z. Ph. 9, 51) zeigte, von Hydrazinsulfat, und das Nämliche gilt für Oxalsäure und Weinsäure in Gegenwart ihrer neutralen Kaliumsalze (STOLLE, Chz. 23, 201; Z. 49, 941). Doch verhalten sich keineswegs alle Neutralsalze stets im nämlichen Sinne; so z. B. setzt Natriumsulfat die Inversionsgeschwindigkeit der Essigsäure und der Milchsäure stark herab, Chlornatrium aber erhöht sie fast auf das Doppelte (SPERANSKI, Z. Ph. 9, 89); für schweflige Säure bewirkt Kaliumbisulfat eine kaum merkliche, Kaliumchlorid eine sehr starke Erhöhung der Constante, während Kalium-Acetat, -Tartrat und -Citrat sie schon in kleiner Menge bedeutend, und in grosser fast bis auf Null herabsetzen (STIEPEL, Z. 46, 746), u. s. f.

LÖWENTHAL und LENSSEN, die, wie erwähnt, die Veränderung der Inversionsgeschwindigkeit durch die Neutralsalze zuerst beobachteten, suchten sie bei mehrbasischen Säuren durch die Entstehung saurer bezw. basischer Salze zu erklären; bei einbasischen Säuren aber mussten sie auf jede Deutung verzichten. Der Dissociationstheorie gemäss lässt sich jedoch ohne weiteres voraussehen, dass die Gegenwart dissociirbarer Salze den Dissociationszustand, und mit ihm die Affinitätsconstante der Säure verändern müsse (OSTWALD, Z. Ph. 2, 273), ja es lässt sich sogar, auf Grund von Berechnungen, die an dieser Stelle nicht näher erörtert werden können, die Grösse dieser Veränderungen vorausbestimmen (ARRHENIUS, Z. Ph. 2, 287), wenigstens annähernd und für gewisse Fälle. An Versuchen sie ganz allgemein, und der Mannigfaltigkeit der thatsächlichen Erscheinungen entsprechend abzuleiten, oder doch begreiflich zu machen, hat es ebenfalls nicht gefehlt. Einer der ersten rührt von ARRHENIUS her (Z. Ph. 4, 227). Dieser glaubte die bedeutende, bis 20 Proc. und mehr betragende Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit der starken, d. h. stark dissociirten Säuren wesentlich zwei Ursachen zuschreiben zu sollen: erstens werde die Wirkung der Wasserstoff-Ionen durch die Gegenwart anderer freier Ionen in viel höherem Grade gefördert, als durch jene von nicht dissociirten Molecülen; zweitens vermehre die Veränderung des Lösungsmittels die Menge der Molecüle „activen Zuckers“, und zwar wirkten hierbei kleine Zusätze von Salzen bei starker Verdünnung der Säure erheblich kräftiger als bei schwacher, während bei grösseren Zusätzen diese Verschiedenheit der Wirkung

in einem, etwa der Salzmenge proportionalen Grade abnehme, und sich (entgegen SPOHR) fast unabhängig von der Temperatur erweise; bei schwachen, d. h. schwach dissociirten Säuren sei der Einfluss der Neutralsalze dahin zu erklären, dass diese, sofern sie selbst stark dissociirt sind, den Dissociationszustand der Säure desto mehr zurückdrängen, je schwächer er ursprünglich schon war, also die Zahl freier Wasserstoff-Ionen entsprechend verminderten. Das Unzureichende dieser Lehren und verschiedener ihrer Voraussetzungen, vor allem jener, für die aus der Dissociationstheorie selbst keine rechten Gründe zu ersehen sind, liegt auf der Hand, und wurde namentlich schon von BUCHBÖCK hervorgehoben (Z. Ph. 23, 150).

Nach späteren Ausführungen von ARRHENIUS (Z. Ph. 28, 317) und von SMITH (Z. Ph. 25, 144) ist bei starken Säuren die Erhöhung von C durch Neutralsalze aus der schon oben erörterten Theorie des beschleunigenden Einflusses fremder Zusätze abzuleiten, hängt aber ihrem Betrage nach nicht nur vom Dissociationsgrade der Salze ab, sondern, — wie schon PRINSEN-GEERLIGS bemerkte (D. Z. 23, 291) —, auch von der Stärke der Säure der Salze, also von deren Affinitätsgrösse und Ionisirungs-Tendenz; die allein bedingenden können aber diese Umstände nicht sein, da keineswegs z. B. alle Chloride unter sonst gleichen Bedingungen auch gleich wirken. EULER fand bei seinen Versuchen (B. 33, 3202; Z. Ph. 32, 348), dass die Beschleunigung durch kleine Mengen Neutralsalze fast unabhängig von der Concentration des Zuckers ist, während die durch grössere Mengen ein wenig (aber nicht proportional) mit ihr wächst, und ferner, dass C etwas mit sinkender Temperatur und sehr stark mit sinkender Säure-Concentration zunimmt; als ursächliche Momente betrachtet er einmal die, den Ionen zugeschriebene Eigenschaft, die Ionisirung anderer gelöster Stoffe zu fördern, und weiterhin eine Vergrösserung der Dissociation des Wassers, so dass die, mit Molecülen des Lösungsmittels verbundenen Salz-Ionen, zu Ueberträgern vermehrter Mengen H- und OH-Ionen werden. Möglicher Weise steigern auch nach ABEGG und BOSE (Z. Ph. 30, 554) Neutralsalze die Beweglichkeit der Wasserstoff-Ionen.

Bei den schwachen Säuren beruht die, z. B. von den Halogenverbindungen, Nitraten und Chloraten der Alkalien nicht selten hervorgerufene Erhöhung von C nach ARRHENIUS (Z. Ph. 31, 197) auf drei, vom Zuckergehalte fast unabhängigen Ursachen:

1. Die Salze üben die specifische Wirkung fremder Zusätze auf Zucker aus; 2. sie bilden, durch chemische Umsetzung mit der Säure, neue Elektrolyten; 3. sie verstärken die Säure durch Erhöhung der Dissociationsconstante, die am merklichsten hervortritt, wenn man nur ein Salz zugiebt, und wenn die Säure möglichst dissociirt ist. Für ein gegebenes Salz steigen diese Wirkungen mit sinkender Säureconcentration, aber im Ganzen nur wenig und ohne Stattfinden genauer Proportionalität: es bedingen z. B. für 0,05-n-Salzsäure Zusätze von 0,125- bezw. 0,0075-n-Chlorkaliumlösung Erhöhungen um 11,7 bezw. 1,6 Proc.; für verschiedene Salze variiren sie im Ganzen ziemlich analog. Der Einfluss der Temperatur deutet auf Abnahme der Dissociation mit steigender Wärme.

Gemäss STEINWEHR's Ansicht (C. 1901b, 160) soll die von den genannten Salzen bewirkte Beschleunigung der Inversion auch mit dem Binnendrucke zusammenhängen, den nach FANJUNG (Z. Ph. 14, 673) die, unter bedeutender Concentration erfolgende Auflösung und Dissociation starker Elektrolyte in Wasser, stets beträchtlich erhöht, vermuthlich weil Binnendruck den Dissociationsgrad ebenso steigert wie äusserer Druck. Hiergegen macht jedoch SACKUR geltend (Z. Ph. 38, 161): 1. dass weder er, noch TAMMANN (Z. Ph. 14, 443) oder STACKELBERG (Z. Ph. 26, 531) dieser Theorie entsprechende hohe Werthe fanden; 2. dass FANJUNG's Beobachtungen nur für schwache Elektrolyte zutreffen, während starke keine, oder nur eine sehr geringe Veränderung veranlassen; 3. dass die Analogie der Wirkung hohen äusseren und Binnen-Druckes den Untersuchungen RÖNTGEN's gemäss nicht besteht; 4. dass ein Schluss von erhöhter Inversionsgeschwindigkeit auf erhöhte Dissociation überhaupt nicht genügend begründet ist.

Nach KULLGREN (Z. Ph. 41, 407) kommen fraglos auch bei allen im Vorstehenden beschriebenen Erscheinungen neben den eigentlichen Wirkungen der Salze noch solche des Wassers in Frage; es sind deshalb sämmtliche bisherige Untersuchungen unzureichend, und müssen durch neue, diesem Umstande Rechnung tragende ergänzt werden. Nach VAUBEL (Z. ang. 1903, 1073) ist bei der Erklärung der Beeinflussung, die die Inversionsgeschwindigkeit durch Neutralsalze erfährt, die schwache hydrolytische Dissociation der letzteren eingehend zu berücksichtigen, wie dies auch schon ARNDT (Z. anorg. Chem. 28, 364) angegeben hat; mit Hülfe der VAUBEL'schen Jod-Tannin-Reaction soll sie sich leicht nachweisen lassen.

Die Gegenwart von Nichtelektrolyten kann im allgemeinen den Dissociationszustand gelöster Elektrolyten nicht direct beeinflussen, darüber aber, dass sie Veränderungen der Inversionsgeschwindigkeit hervorzurufen vermag, ist kein Zweifel möglich. Für Alkohol z. B. beobachtete schon ARRHENIUS (Z. Ph. 4, 227) eine geringe, OSSOWSKY aber (C. 93b, 1107), bei höherem Procentgehalte, eine erhebliche verzögernde Wirkung, z. B. für 50 Proc. Alkoholzusatz um 37 Proc. WAKEMAN fand (Z. Ph. 11, 73), dass sich die Inversionsconstanten der Salzsäure und der Cyanessigsäure in rein wässeriger und in wässerig-alkoholischer Lösung wie 1:0,076, und wie 1:0,180 verhalten; KABLUKOW und ZACCONI (B. 25, R. 499) bestimmten folgende Inversionsconstanten für halbnormale Säuren bei 25° nach OSTWALD's Methode.

	Salzsäure	Schwefelsäure	Monochloressigsäure	Trichloressigsäure
Wasser	21,300	11,680	15,980	1,080
Alkohol von 10 Proc.	20,805	10,825	12,210	0,785
„ „ 20 „	20,115	9,650	11,300	0,632
„ „ 30 „	18,680	8,330	7,320	0,380
„ „ 40 „	17,615	8,190	6,790	0,250
„ „ 50 „	16,660	7,360	5,120	0,199

Setzt man für Salzsäure $c = 100$, so hat man daher:

	Salzsäure	Schwefelsäure	Monochloressigsäure	Trichloressigsäure
Wasser	100	54,83	75,02	5,070
Alkohol von 10 Proc.	100	52,16	58,70	3,770
„ „ 20 „	100	47,98	56,19	3,140
„ „ 30 „	100	45,10	39,18	2,030
„ „ 40 „	100	46,50	38,56	1,420
„ „ 50 „	100	44,18	32,00	1,200

Nach COHEN (Z. Ph. 28, 144) haben indessen diese Forscher mit zu concentrirten Säuren gearbeitet, so dass Regelmässigkeiten nicht hervortreten konnten; seine eigenen Versuche ergaben zunächst, dass für weingeistige Lösungen C nur wenig abhängig von der Concentration des Zuckers ist, so z. B. wurde bei 18° für $^1/_2$-n-Salzsäure und Zuckerlösung von 10 und 5 Proc. gefunden: in Wasser $C = 0{,}000\,775$ und $0{,}000\,756$, und in 50 procentigem Alkohol $C_1 = 0{,}000\,640$ und $0{,}000\,624$, also in beiden

Fällen $\frac{C}{C_1} = 1{,}21$. Für 10 procentige Zuckerlösung ergab sich, bei 18°, $C \times 10^8$ in Wasser, bezw. $C_1 \times 10^8$ in Weingeist:

Normalität der Salzsäure	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32	1/64	1/128
In Wasser	775	341	157	760	365	181	852
In 50 proc. Alkohol	640	260	114	535	248	120	573
Verhältniss	1,21	1,31	1,39	1,42	1,47	1,50	1,49
In 20 proc. Alkohol	—	—	152	719	347	830	—
Verhältniss	—	—	1,03	1,05	1,05	1,03	—

Das Verhältniss $C:C_1$ steigt also anfangs mit wachsender Verdünnung der Säure, nähert sich aber dann einem Grenzwerthe, der für Alkohol von 50 Proc. bei etwa $^1/_{32}$-n, für solchen von 20 Proc. schon bei etwa $^1/_8$-n erreicht wird.

Aceton wirkt nach WAKEMAN (a. a. O.) noch stärker als Alkohol; KORAL (J. pr. II, 34, 109) fand hingegen für Salicylsäure, m- und p-Oxybenzoësäure, bei Anwendung von $^1/_{20}$-Normallösung, die mittelst 25 procentigen wässerigen Acetons bereitet war, Constanten, die mit den von OSTWALD (B. 18, R. 359) aus den elektrischen Leitfähigkeiten wässeriger Lösungen berechneten vollkommen übereinstimmten.

Bei der Inversion von Zucker unter Zusatz von Essigester fällt nach COPPADORO (G. 31, 425) C mit steigender Menge des Esters bedeutend (während die Hydrolyse des Essigesters durch Zuckerzusatz gefördert wird, und zwar besonders in verdünnter Lösung); zu abweichenden Ergebnissen gelangten HENRI und LARGUIER (Z. Ph. 42, 378), deren Versuche aber unzureichend, und deren Darlegungen unklar erscheinen (DRUCKER, Z. Ph. 42, 378).

Als Ursache derartiger Einwirkungen der Nichtleiter nahmen TANATAR (Z. Ph. 15, 119) und BUCHBÖCK (Z. Ph. 23, 123; 34, 229) erhöhte innere Reibung an, die die Freibeweglichkeit der Ionen einschränke, und WAKEMAN (Z. Ph. 11, 73) eine Zurückdrängung der Dissociation der Säure. Nach ARRHENIUS (Z. Ph. 28, 317) wird aber die Inversionsconstante und daher auch der Dissociationszustand starker Säuren bei gegebener Temperatur durch nicht allzu grosse Mengen Nichtleiter nicht merklich verändert, wenngleich die innere Reibung erheblich ansteigt, und was den Alkohol betrifft, so zeigte COHEN (Z. Ph. 25, 1 und 42), dass der Dissociationsgrad starker Elektrolyte noch in 60 procentigem Weingeiste der nämliche ist wie in wässeriger Lösung. COHEN (Z. Ph. 28, 144) sowie COPPADORO (a. a. O.) glauben an

Einflüsse bisher noch unerforschter Art seitens des Lösungsmittels, Löwenherz (Z. Ph. 20, 294) und Noyes (Z. Ph. 26, 699) an eine Verminderung der Dissociation des Wassers, und Euler (Z. Ph. 36, 643) vermuthet eine solche des Zuckers.

Soweit die Dissociations-Constanten weingeistiger Lösungen mittelst des elektrischen Leitvermögens gemessen sind, können sie, besonders wenn starke Elektrolyte in Frage kommen, nach Nernst und van Laar (Z. Ph. 18, 271) sowie nach Cohen (Z. Ph. 25, 42) nicht als zuverlässig betrachtet werden; auch in methylalkoholischer Lösung fand van Laar nicht den gewohnten Zusammenhang (Z. Ph. 25, 85), denn die Inversionsconstante für Salzsäure ging zurück, während die Leitfähigkeit die nämliche war wie in rein wässeriger Lösung. Bekanntlich geben schon für diese alle auf Bestimmung der Leitfähigkeit gegründeten Berechnungen, betreffs stark dissociirter Elektrolyte und concentrirter Lösungen nur mehr annähernde, wenngleich immer noch sehr werthvolle Daten, da sich über Mechanismus und Betrag der Dissociation in solchen Fällen nichts Genügendes ermitteln lässt (van 't Hoff); auf die noch durchaus unzureichenden theoretischen Erörterungen der fraglichen Thatsachen kann jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden, und es sei nur hervorgehoben, dass Differenzen auch dann zu Tage treten, wenn man den Dissociationszustand jener Lösungen aus der Gefrierpunktsdepression berechnet (Hausrath, Dissert. 1901; Richards, Z. Ph. 42, 151).

Betreffs des Nichtleiters Invertzucker gelangte Prinsen-Geerligs (D. Z. 23, 292) zu sehr beachtenswerthen Ergebnissen. Während nämlich Zucker durch Invertzucker allein, so lange sich dieser nicht etwa zersetzt und Säuren abspaltet, keine Inversion erfährt, tritt eine solche alsbald ein, wenn gleichzeitig Neutralsalze zugegen sind, wie folgende, entsprechend variirte Versuchsreihen beweisen: 1. Die Mengen des Zuckers, Invertzuckers, und Wassers sind constant, die des Salzes wechseln. Erwärmt man 50 ccm einer Lösung mit 50 Proc. Rohrzucker + 20 Proc. Invertzucker, nebst 5 g Salzlösung, die 0,5, 1, 2, und 5 g Kochsalz enthält, im Wasserbade auf 100°, so sind nach einer Stunde 3,80, 4,37, 4,37, und 4,37, nach drei Stunden aber 8,64, 11,40, 11,78, und 12,16 Proc. Zucker invertirt. 2. Die Mengen des Zuckers, Wassers, und Salzes sind constant, die des Invertzuckers wechseln. Erwärmt man 50 ccm einer 50 procentigen Zuckerlösung, nebst 1 g Kochsalz, sowie 5, 10, 20, 30 Proc. Invertzucker auf 100°, so

sind nach drei Stunden 7,47, 15,05, 21,93, und 27,50 Proc. Zucker invertirt, und wenn man statt 1 g NaCl 3 g anwendet, 5,62, 11,72, 27,50, und 27,50 Proc. 3. Die Mengen des Invertzuckers, Wassers, und Salzes sind constant, die des Zuckers wechseln. Erwärmt man eine Lösung von 20 Proc. Invertzucker und 3 Proc. NaCl mit 5, 10, 20, 30, 40, und 50 Proc. Rohrzucker auf 100°, so sind nach drei Stunden 5,03, 9,54, 14,80, 19,50, 21,46, und 27,07 Proc. Rohrzucker invertirt; waren 10 bezw. 40 Proc. Invertzucker, 2 Proc. NaCl, und 30 Proc. Rohrzucker vorhanden, so sind 15,07 bezw. 22,04 Proc. invertirt. 4. Einfluss verschiedener Chloride. Erwärmt man 50 ccm einer 40procentigen Zuckerlösung mit 25 Proc. Invertzucker und 7 g einer Salzlösung, die stets die 1,75 g Chlor äquivalenten Mengen Chloride enthält, auf 100°, so beträgt der Invertzuckergehalt nach zwei Stunden: für KCl 33,80, für NaCl 35,46, für LiCl 39,68, für $CaCl_2$ 40,65, für $SrCl_2$ 47,60, für $BaCl_2$ und $MgCl_2$ 50,01 Proc. 5. Einfluss anderer Salze. Erwärmt man 50 ccm einer Lösung mit 40 Proc. Zucker und 10 Proc. Invertzucker nebst 10 g Salzlösung, die 1,75 g Chlor als KCl bezw. die äquivalenten Salzmengen enthält, auf 100°, so beträgt der Invertzuckergehalt nach zwei Stunden: für Kaliumacetat 0,00, für Kaliumtartrat 0,07, für Kaliumoxalat 0,30, für $KClO_3$ 3,32, für K_2SO_4 3,80, für KNO_3 4,94, für KJ 4,94, für KBr 6,27, für KCl 6,27 Proc. 6. Einfluss anderer Zucker. Dem Invertzucker analog verhalten sich Glykose, Fruktose, Galaktose (diese schwächer), und wohl alle reducirenden Monosen und Biosen, während die nicht reducirenden Biosen sowie die Triosen nicht einwirken. — Offenbar ist das Wesen dieser Wirkung eine Dissociation der Neutralsalze, begünstigt durch den Invertzucker, der sich mit den Basen verbindet. Von grossem Einflusse sind daher die Menge des Invertzuckers, ihr Verhältniss zu der des Rohrzuckers, die Zeitdauer, und die Natur der Salze, da die Inversionsconstante von der Stärke der in Freiheit gesetzten Säure abhängt; stark dissociirte Salze wirken deshalb besonders kräftig ein. Als hindernd erweisen sich die Gegenwart von Calciumcarbonat, Natriumacetat, u. s. f., sowie tiefe Temperaturen.

Ueberblickt man das gesammte im Vorstehenden erörterte Material, so zeigt sich, dass die Theorie der Inversion nach mehr als einer Seite hin noch immer eine lückenhafte ist, dass noch viele Fragen zu lösen und Widersprüche zu beseitigen sind, und dass zahlreiche Punkte weiterer Aufklärung, einige überhaupt erst näherer Untersuchung bedürfen. Neben verschiedenen bereits

weiter oben angedeuteten gehören zu diesen z. B. noch: der verzögernde Einfluss des Iridiums auf die Inversion durch verdünnte Salzsäure (SULZ, Z. Ph. 33, 47); die Thatsache, dass saures Kaliumoxalat viel schwächer invertirt als ein Gemenge der äquivalenten Menge freier Säure und neutralen Salzes (STOLLE, Z. 49, 941; Chz. 23, 201); die angebliche Förderung der Hydrolyse durch Reactionen, die die Zahl der Wasserstoffionen herabsetzen (CRAFTS, B. 34, 1350); die ungleiche Wirkung asymmetrischer, optisch entgegengesetzter Säuren, die übrigens FISCHER bei der d- und l-Camphersäure nicht nachweisen konnte (H. 26, 60; N. Z. 42, 5); der Einfluss eines magnetischen Feldes, den aber HEMPTINNE bestreitet (Chz. 24, 610); die Behauptung, man habe die Wirkungen der Neutralsalze als periodische Functionen der Atomgewichte ihrer Bestandtheile, und als additive Eigenschaften ihrer Ionen anzusehen (BUCHBÖCK, Z. Ph. 23, 149); das Ausbleiben einer Beeinflussung der unter starkem Drucke veränderten Inversionsgeschwindigkeit von Säuren durch Zugabe ihrer Neutralsalze (ROTHMUND, Z. Ph. 20, 168), u. s. f., u. s. f.

5. Gährung und Verhalten gegen Enzyme.

Alkoholische Gährung. Wie den Traubenzucker, so vermögen auch den Rohrzucker Mikroorganismen der verschiedensten Art in alkoholische Gährung zu versetzen, als wesentliches Product tritt aber der Alkohol ebenfalls nur bei den durch die eigentlichen Hefen eingeleiteten Gährungsvorgängen auf; doch verlaufen auch diese beim Rohrzucker langsamer und träger als beim Traubenzucker (ROSE, J. pr. I, 23, 393), und die Saccharose vergährt, wie DUBRUNFAUT (C. r. 23, 38) zuerst bestimmt nachwies, und BAUDRIMONT (J. pr. I, 14, 334), sowie PASTEUR bestätigten (A. ch. III, 58, 329), nicht direct, sondern erst nach der Inversion durch ein von der Hefe ausgeschiedenes Enzym, das Invertin (s. unten). Schon 1828 soll DÖBEREINER diese Thatsache bemerkt, und gleichzeitig sollen sie auch DUMAS und BOULLAY wahrgenommen, und mit der vor Eintritt einer Gährung unausbleiblichen Aufnahme je eines Molecüles Wasser durch ein Molecül Rohrzucker in Verbindung gebracht haben (A. ch. III, 37, 45); auch zeigte MITSCHERLICH 1841, dass der Gährung stets eine „primäre Umänderung“ der Saccharose durch einen löslichen, mit Wasser ausziehbaren Bestandtheil der Hefe vorangehe, und dass hierauf der schwierige Eintritt der Gährung bei

Anwendung gründlich mit Wasser ausgewaschener Hefe beruhe (A. 44, 200).

Aus 100 g Zucker erhielten bei der Gährung mit guter Bierhefe: BALLING 51,111 g Alkohol und 48,889 g Kohlensäure, PASTEUR 51,1 g Alkohol, 49,2 g Kohlensäure, 3,4 g Glycerin, 0,65 g Bernsteinsäure, und 1,3 g Fett und Cellulose, JODLBAUER (Z. 38, 308), der die Gährdauer bei 34° doppelt so lange wie die für Traubenzucker fand, 51,11 g Alkohol, 49,05 g Kohlensäure, 3,96 g Glycerin und Bernsteinsäure, und 1,01 g Fett und Cellulose, und KOSUTANY (L. V. 49, 173) 50,6 g oder 63,8 ccm Alkohol; die Ausbeute an Volumprocenten Alkohol, d. h. an Litern 100 procentigen Alkohols, beträgt nach PASTEUR 63,77, nach LEPLAY (Bl. Ass. 3, 174), GALLOIS (Bl. Ass. 4, 205), und PELLET (Bl. Ass. 14, 80; 16, 1180) 60 bis 62 Proc. Vorausgesetzt ist hierbei die Gegenwart genügender Nährstoffe, oder die Zugabe von Nährlösung, denn ohne solche verläuft die Gährung nur sehr langsam und unvollständig, sie liefert z. B. nach TOLLENS und STONE binnen elf Tagen nur 21,70 Proc. Alkohol, während mit Nährlösung binnen vier bis sechs Tagen 48,95 bis 49,85 Proc. Alkohol, und bei Anwendung vieler und kräftiger Hefe 46,79 bis 50,08 Proc. Kohlensäure erhalten werden können (Z. 36, 231 und 235; 38, 1156; B. 21, 1566). Auch mit reiner gezüchteter Hefe stellten TOLLENS und STONE einige Versuche an, und gewannen hierbei binnen zwei Tagen 40,28 Proc. Alkohol. Gegen concentrirte Zuckerlösung verhalten sich reine Hefen viel weniger widerstandsfähig als gewöhnliche Brauereihefen (WILL, C. 93 b, 690); oberhalb 30 Proc. vergähren aber auch diese nur mehr schwierig und langsam, wenngleich je nach der Rasse etwas wechselnd (LANGE, C. 98 b, 548), und oberhalb 40 Proc. gilt das Nämliche auch für Presshefe; wendet man von dieser nur 0,1 Proc. an, so findet gar keine Gährung mehr statt, und ebenso entwickeln Lösungen mit 66 Proc. Rohrzucker, oder 20 Proc. Rohrzucker nebst entsprechend viel Glycerin, auch auf Zusatz von 30 und mehr Procenten Hefe keine, oder fast keine Kohlensäure mehr (ABELES, B. 31, 2265).

Durch Hefen-Zymase wird Rohrzucker in Lösungen bis zu 30 Proc. ebenso leicht und rasch vergohren wie Glykose oder Fruktose, und auch alle übrigen Umstände stimmen mit den beim Traubenzucker angeführten überein. Bemerkenswerth ist aber, dass ein Zusatz von 2 Proc. Kaliummetarsenit die Vergährung des Rohrzuckers (für sich und mit Glykose gemischt) nicht hindert, es sei denn, dass die Hefe längere Zeit bei 5 bis 10°

gelagert, oder dass der Presssaft stark verdünnt war (BUCHNER und RAPP, B. 31, 1084 und 1090).

Rüben-Zymase verhält sich gegen Rohrzucker ebenso wie Hefen-Zymase, leitet aber die Gährung langsamer ein wie bei Glykose und Fruktose, da zunächst Inversion zu bewirken ist (STOKLASA und CERNY, B. 36, 622); sehr rasch und energisch wirkt dagegen Zymase aus Pankreas (SIMAČEK, C. 1903 b, 589).

Die Wärmetönung der vereinigten Processe der Inversion und Gährung beträgt nach RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1), dessen Zahlen aber nur sehr annähernd zutreffen, für ein Molecül Rohrzucker +143, und für 1 kg Rohrzucker +418 Cal., oder, wenn man alle Producte als gelöst annimmt, +154 bezw. +450 Cal.; Zuckerlösungen erwärmen sich daher beim Vergähren sehr bedeutend. Nach STERN (C. 1900, 1045) erleiden sie auch eine nicht unerhebliche Volum-Contraction, die bis 0,4 Proc. beträgt.

Von den Saccharomyceten versetzen den Rohrzucker in alkoholische Gährung: S. cerevisiae, S. Pastorianus I bis III, S. ellipsoideus I, II (HANSEN), S. Jörgensii (LASCHÉ, C. 92, 859), S. pyriformis (WARD, C. 92 b, 296), S. Ludwigii, S. Marxianus, S. exiguus Reess (HANSEN), S. Ilicis, S. Aquifolii (SCHJERNING), S. Vordermannii (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043), S. Bailii (LINDNER, C. 94, 610), S. productivus (FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031), S. Zopfii (ARTARI, Z. 47, 1084), S. Sake (KOZAI, Chz. 24, R. 194), S. Saturnus (KLÖCKER, Chz. 26, R. 54), die sog. chinesische Hefe (CALMETTE, Chz. 16, R. 336), die sog. Milchzuckerhefe (FISCHER und THIERFELDER, a. a. O.), und die sog. russische Hefe des Kissly-Schtschi (KALANTHAR, H. 26, 88); keine Gährung erregen dagegen, und enthalten auch kein Invertin: S. membranaefaciens (HANSEN), S. niger (MARPMANN, C. 87, 337), mehrere Arten S. exiguus (GAYON und DUBOURG, S. ind. 35, 420), eine auf Rosinen vorkommende Art des S. Ludwigii (SCHIÖNNING, Chz. 19, R. 225), Sacch. opuntiae (ULPIANI, Chz. 27, 361), und Schizosaccharomyces octosporus (BEYERINCK, Chz. 18, 205), Pombe, und Logos (KALANTHAR, a. a. O.). Von S. anomalus invertiren und vergähren nur zwei der von STEUBER (Chz. 24, R. 23) beschriebenen vier Arten, sowie einige vielleicht in den sog. Mazunhefen vorhandene Varietäten (KALANTHAR, a. a. O.). Die Thatsache, dass einige der genannten Hefen mit Vorliebe oder selbst ausschliesslich verdünnte Zuckerlösungen vergähren, andere aber auch concentrirte (z. B. S. Zopfii noch solche von 50 Proc.), ist nach DUBOURG dahin zu erklären, dass die Abscheidung der Enzyme

seitens der Hefen unter passenden Bedingungen, und besonders bei geeigneter Ernährung, einer ganz ausserordentlichen, und bis zu einem gewissen Grade vererblichen Steigerung fähig sei; durch Zucht in stickstoffreichen und mit 2 bis 5 Proc. Glykose versetzten Zuckerlösungen soll man sogar Hefen, die sonst Rohrzucker nicht angreifen, dahin bringen können, dass sie Invertin abscheiden und die Saccharose vergähren (C. r. 128, 440); Klöcker konnte jedoch diese Angabe bei Prüfung einer Anzahl Saccharomyceten nicht bestätigen (Chz. 25, R. 54), und fand, dass sich das Verhalten der Hefen in dieser Richtung als festes und zuverlässiges Kennzeichen der Artbeschaffenheit erweist. Auch nach Kalanthar (a. a. O.) giebt es unter den allerdings nicht völlig ausreichend charakterisirten Mazunhefen ganz bestimmte Arten, die gar nicht invertiren und vergähren, andere, die zwar invertiren, aber nicht oder nur schwach vergähren, und endlich solche, die beides mit Leichtigkeit vermögen.

Bei der Vergährung mittelst eines S. ellipsoideus erhielten Claudon und Morin (C. r. 104, 1109) 50,615 Gewichtstheile Alkohol, 0,051 n-Amylalkohol, 0,002 n-Propylalkohol, 0,0015 Isobutylalkohol, 0,002 Oenanthäther, 0,158 Isobutylenglykol, 2,120 Glycerin, 0,452 Bernsteinsäure, 0,205 Essigsäure, und eine Spur Aldehyd. Es ist jedoch möglich, dass der n-Amylalkohol, ebenso wie in anderen Fällen der n-Butylalkohol, nur in Folge der zufälligen Gegenwart besonderer Bacterien entstanden ist, für deren Entwickelung die Anwesenheit von selbst 10 Proc. Alkohol kein Hinderniss bildet (Claudon und Morin, C. r. 104, 1187; Durin, Bl. Ass. 8, 337).

Das invertirende Enzym der Hefe, das Invertin, suchten, nach Berthelot's Vorgange (C. r. 50, 980), Liebig (A. 153, 8), Hoppe-Seyler (B. 4, 810), Gunning (B. 5, 821), und Donath (B. 8, 795), mittelst Wasser oder Glycerin auszuziehen, zumeist wesentlich nach dem Verfahren Wittich's (Pf. 2, 193; 3, 339) und Hüfner's (J. pr. II, 5, 372). Barth (B. 11, 474) gewann etwa 0,4 Proc. davon durch Erschöpfen vorsichtig getrockneter und dann zerriebener Presshefe mit Wasser von 40° C., Fällen mit fünf bis sechs Volumen Alkohol, wiederholtes Lösen und Fällen mit Alkohol, acht- bis zehnmaliges Waschen mit absolutem Alkohol, und Trocknen im Vacuum; nach Amthor (Z. ang. 1892, 319) ist es aber vortheilhafter, die ziemlich getrocknete Hefe zunächst mit Glaspulver zu zerstossen, und dann erst das Gemenge mit zwei Volumen Wasser zu extrahiren. O'Sullivan und Tompson

(N. 62, 95; Chz. 14, 1123) empfehlen, abgepresste Brauereihefe bei gewöhnlicher Temperatur ein bis zwei Monate aufzubewahren, die dabei entstehende schwere, gelbe, nicht faulige Flüssigkeit abzufiltriren, durch Zusatz von so viel starkem Alkohol, dass die Lösung 77 Proc. enthält, das Invertin zu fällen, es mit Alkohol auszuwaschen, und im Vacuum zu trocknen; von dem in der Trockensubstanz der Hefe zu 2 bis 6 Proc. enthaltenen Invertine gewinnt man auf diese Weise bis 90 Proc., und zwar in ganz unverändertem, wirkungsfähigem Zustande. Nach ISSAEW (C. 1901, 405) plasmolysirt man Hefe mittelst Rohrzucker gemäss der Vorschrift LINTNER's (C. 1900, 54), extrahirt dann mit Wasser, und vergährt den gelösten Zucker, wobei man ein besonders reines und kräftiges Präparat erhält. Endlich verbesserten OSBORNE (N. 79, 277), WROBLEWSKI (C. 99b, 673), KÖLLE (H. 29, 429), und OSHIMA (H. 36, 42) die BARTH'sche Vorschrift, entweder durch Zuhülfenahme der Dialyse, oder der fractionirten Fällung der wässerigen oder essigsauren Lösung mit Alkohol, Aether, Chloroform, Kupferacetat, u. s. f.

Der Gehalt der Hefen an Invertin, das ursprünglich wohl als Zymogen vorhanden ist und einen Bestandtheil des Hefen-Protoplasmas bildet (O'SULLIVAN, Chz. 16, 869; S. 1892, 593), ist ein ziemlich wechselnder, und wird z. B. nach ISSAEW (a. a. O.) in Unterhefen fast stets höher befunden als in Oberhefen; durch Züchtung der Hefe in reichlich Kalium- und Stickstoff-haltigen Lösungen wird er erheblich gesteigert (EFFRONT, Chz. 24, 664; KORFF, C. 98b, 548), ebenso durch Lagern der Hefe bei kühler Temperatur (LANGE, Chz. 26, 197). In Hefe, die bei 25° lufttrocken gemacht wurde, ist nach BOKORNY (Chz. 26, 701), in bei 30 bis 35° vor- und bei 100° in sechs Stunden fertig-getrockneter nach BAU (Chz. 19, 1874), in nach dem Vortrocknen eine Stunde auf 145° erhitzter nach BUCHNER (B. 30, 1110), noch grösstentheils unverändertes Invertin enthalten; das Nämliche gilt für die mittelst Alkohol-Aether oder Aceton bereitete sog. Dauerhefe (ALBERT, C. 1901b, 1209). Nach BOKORNY (a. a. O.) bleibt das Invertin auch erhalten und völlig wirksam, wenn man Hefe drei Tage in viel absolutem, oder 20 Tage in 50- bis 75 procentigem Alkohol aufbewahrt, oder zwei Tage lang Lösungen mit 0,25 mit 0,50 Proc. Oxalsäure, 0,1 bis 0,5 Proc. Fluorwasserstoff, 2 Proc. Essigsäure, 2 Proc. Milchsäure, und 5 Proc. Formaldehyd auf sie einwirken lässt, vorausgesetzt, dass dies bei gewöhnlicher Temperatur geschieht; bei 45° wird hingegen alles Invertin un-

wirksam. Man kann also durch die genannten Mittel, wie auch durch andere (Chloroform, Blausäure, Arsenite, Phenole, mineralische Säuren, Alkalien, . . .) das Leben der Hefe sowie der Hefenzellen gänzlich abtödten, ohne gleichzeitig das Invertin (und auch andere Hefenenzyme) zu vernichten (BOKORNY, Chz. 25, 365); sehr geringe Zusätze von Phenol, Arseniten, Aetzkalk, u. s. f., steigern sogar die Thätigkeit des Invertins und der übrigen Hefenenzyme, während sie gleichzeitig Leben und Entwickelung der Hefenzellen in hohem Maasse schädigen (KNOESEL, C. 1902, 944).

In reiner Form ist das Invertin bisher ebenso wenig dargestellt wie irgend ein anderes Enzym, und auch die nach den besten der oben angeführten Methoden gewonnenen Präparate enthalten einerseits noch viele Aschenbestandtheile, andererseits Kohlenhydrate, vermuthlich Mannane, Pentosane, u. dergl. (WROBLEWSKI, B. 31, 1134 und J. p. II, 64, 1; SALKOWSKI, H. 31, 304; OSBORNE, a. a. O.); die „Invertane", Stoffe ohne Inversionsvermögen, die nach O'SULLIVAN und TOMPSON (a. a. O.) mit Leichtigkeit bei gewissen Zersetzungen des Invertins abgespalten werden sollen, dürften gleichfalls als Kohlenhydrate anzusehen sein. Einige Forscher halten die Gruppen zuckerhaltigen Charakters, ebenso wie die Aschenbestandtheile, für blosse Verunreinigungen, Andere glauben, sie seien für die Constitution des Invertins wesentlich, und führen als Stütze dieser Ansicht die Beobachtung an, dass nach BOKORNY (Chz. 24, 1138) und OSHIMA (a. a. O.) nicht selten gerade die auf das Gründlichste gereinigten Präparate die geringste Wirksamkeit besitzen (was aber freilich auch eine Folge von Schädigungen durch die Reinigungs-Operationen sein kann). Da nun die Reinheit und Einheitlichkeit des Invertins bisher in allen Fällen dahinsteht, so kommt auch den Analysen dieses Enzyms nur wenig Werth zu. BARTH fand für die aschenfreie Substanz reinen, noch 22 Proc. Asche enthaltenden Productes 43,90 Proc. C, 8,40 Proc. H, 6,00 Proc. N, 0,63 Proc. S, und 41,47 Proc. O, OSBORNE 44,54 Proc. C, 6,52 Proc. H, und 6,1 Proc. N; O'SULLIVAN und TOMPSON geben einen Stickstoffgehalt von nur 3,69 Proc. an, und FERMI bezweifelt sogar, ob dieser ein dem Körper wesentlicher sei (Chz. 20, R. 251). Von den Aschenbestandtheilen soll nach MORACZEWSKI das Calcium für das Invertin charakteristisch, und für das Zustandekommen seiner Wirkung unentbehrlich sein (Chz. 22, 935).

Das reinste Invertin bildet ein schneeweisses, körniges, leicht

zerreibliches, keinerlei Organisation andeutendes Pulver, das mit Wasser leicht eine etwas gelbliche, schäumende Lösung von neutraler Reaction liefert; optische Activität, die O'SULLIVAN und TOMPSON beobachteten ($\alpha_D = +80^0$), ist nach BÉCHAMP (Bl. III, 9, 511) bestimmt nicht vorhanden, und war vielleicht durch beigemengte Kohlenhydrate bedingt. Durch Kochen wird die Lösung nicht coagulirt, verliert aber ihre Wirksamkeit, wie schon LIEBIG an Hefenwasser beobachtete (A. 153, 7); im Sonnenlichte stehend wird sie nach DUCLAUX, in Folge Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, allmählich zersetzt und unwirksam, das Licht als solches bedingt aber keine Schädigung (EMMERLING, B. 34, 3810). Durch Pergamentpapier diffundirt Hefeninvertin nach WROBLEWSKI etwas (J. pr. II, 64, 1), nach O'SULLIVAN gar nicht (B. 26, R. 64), durch poröse Platten nur schwierig und anscheinend unter theilweiser Zersetzung; BERTHELOT und ONIMUS (C. r. 119, 479) wollen auch dialysirendes Invertin beobachtet haben, TOLOMEI glaubt jedoch, dass die betreffenden Deutungen irrthümliche sind (C. 95, 158). O'SULLIVAN hatte behauptet, dass auch die lebende Hefenzelle für Invertin impermeabel sei; dies ist aber nach BERTHELOT und ONIMUS (a. a. O.), BOKORNY (Chz. 26, 701), und WROBLEWSKI (a. a. O.) entschieden irrig, wie denn z. B. nach letzterem Forscher das Filtrat von einer gährenden Zuckerlösung zwar keine weitere Gährung, wohl aber weitere Inversion erregt, also jedenfalls dialysirtes Invertin enthält; auch die plasmolytischen Versuche von ISSAEW bestätigen die Möglichkeit dieser Dialyse, und nach KNOESEL (C. 1902, 1065) hängt diese allein von den Verhältnissen des osmotischen Druckes ab, so dass z. B. bei gleichzeitiger Gegenwart von Phenol und Rohrzucker Invertin sowohl aus der lebenden wie aus der todten Hefenzelle auszutreten vermag.

Getrocknetes Invertin ist nach MAYER (Z. 31, 853) und BOKORNY (Chz. 25, 502) bei 100°, nach SALKOWSKI bei 145, ja selbst 160° fast unveränderlich, widersteht auch rascherem Austrocknen bei 100 bis 105°, sowie (nach dem Trocknen) 5³/₄ Stunden langem Erhitzen auf 105° (BAU, Wochenschr. f. Brauerei, 1903, Nr. 47). 45 Minuten bei —191° erhalten, bleibt es ebenfalls völlig wirksam (POZERSKI, C. r. Biol. 52, 714); über das Verhalten in Lösung s. unten. Pepsin, Trypsin, proteolytische Enzyme, und Diastase greifen das Invertin theils nur sehr langsam, theils gar nicht an (WROBLEWSKI, C. 1902, 272); durch Ammoniumsulfat, Sublimat, Ferrocyankalium und Essigsäure, Essigsäure, verschiedene Metall-

salze, u. s. f., kann es weder gefällt noch ausgesalzen werden (OSBORNE, a. a. O.; WROBLEWSKI, J. pr. II, 64, 1), wohl aber nach LINDET (Bl. Ass. 20, 1225) durch Quecksilbersulfat. Mit Bleiessig entsteht eine weisse, in Essigsäure unlösliche, in Salzsäure lösliche Fällung, mit alkalischer Kupferlösung eine charakteristische Kupferverbindung; MILLON's Reagens wird rosa gefärbt, desgleichen tritt die Biuret-Reaction ein (WROBLEWSKI, B. 31, 1134). Den Behauptungen HILDEBRANDT's, ROUSSY's, KIONKA's, und Anderer entgegen, ist das Invertin, wie auch andere ähnliche Enzyme, in reinem Zustande völlig ungiftig (FERMI und PERNOSSI, Chz. 18, R. 62; Chz. 21, R. 258).

Die specifische Wirkung des Invertins, Hydrolyse des Rohrzuckers, tritt unter günstigen Umständen (s. unten) sehr rasch und energisch zu Tage, und zwar erfolgt sie nach MAYER (Z. 31, 853; Ö. 10, 888) annähernd proportional der Concentration der Zuckerlösung, der Zeit und der Menge des Enzymes, bei gegebener Zuckermenge aber desto intensiver, je verdünnter die Lösung ist, und je mehr Invertin zugesetzt wird. BOKORNY (Chz. 26, 71) vermochte z. B. in 5- bis 20procentigen Zuckerlösungen binnen 15 Minuten 67 bis 82 Proc. der Saccharose zu invertiren, WROBLEWSKI (B. 31, 1134) sogar mit einem einzigen Tropfen seiner Invertinlösung binnen drei Minuten 3 g Saccharose. Für die Gesammtleistung des Invertins lassen sich bestimmte quantitative Grenzen nicht angeben; O'SULLIVAN und TOMPSON fanden ein Präparat, das 100000 Theile Zucker invertirt hatte, noch ebenso wirksam wie anfangs, und seiner Menge nach unverändert, auch gelingt es nach OMEIS (C. 89 b, 587), selbst concentrirte Zuckerlösungen bei gewöhnlicher Temperatur mittelst nur 0,001 Proc. Invertin vollständig zu invertiren. In der Regel aber bleibt die Reaction auch unter den günstigsten Verhältnissen unvollendet, und geräth, sobald ein gewisses Verhältniss zwischen Zucker und Invertzucker erreicht ist, ins Stocken; nach den sehr unbestimmten Ausführungen EFFRONT's soll dies der Art der Hydrolyse und der Entstehung von Uebergangsproducten zuzuschreiben sein, die der weiteren Umwandlung in wechselndem Maasse widerstreben (?); nach TAMMANN wird der Fortgang der Reaction jedenfalls nicht durch den entstehenden Invertzucker verhindert, sondern entweder dadurch, dass das Enzym allmählich in unwirksame Componenten zerfällt, oder dadurch, dass seine Spaltungsproducte es „lähmen“ und in eine unwirksame Modification überführen, die aber wieder activ werden kann, wenn man jene Producte entfernt, oder die

Lösung stark verdünnt (H. 16, 271; B. 25, R. 686; Z. Ph. 3, 25 und 18, 426).

Entgegen O'Sullivan, Tompson, sowie Tammann (Z. Ph. 18, 426) verläuft die Inversion durch Invertin nicht, oder doch nur bei sehr grosser Verdünnung (etwa 1 Proc.), gemäss den Gesetzen einer Reaction erster Ordnung; bekanntlich treffen deren Regeln, wie auch die genauen Proportionalitäten zwischen Reactions-Geschwindigkeit, Menge des Enzymes, und Concentration des Substrates, für die Thätigkeiten der Enzyme überhaupt nur selten zu, so z. B. bei der Hämase des Blutes in sehr stark verdünnter, $^1/_{450}$-molecularer Lösung (Senter, Z. Ph. 44, 286). Nach Duclaux, Henri (C. r. 133, 891; Z. Ph. 39, 194), und Brown (Pr. S. 18, 41) werden, bei der Einwirkung von Invertin auf Lösungen verschiedener Concentration, in gleichen Zeiten nicht proportionale, also relativ gleiche, sondern absolut gleiche Mengen Saccharose umgesetzt. Bedeutet a die anfängliche Concentration, und x die zur Zeit t invertirte Zuckermenge, so schreitet die Inversion mit einer grösseren Geschwindigkeit fort als jener, die der Formel $C = \frac{1}{t} \log nat \frac{a}{a-x}$ entspricht; Henri's bei 25° angestellte Versuche ergaben als Annäherungsformel, die aber vorerst theoretisch nicht zu begründen ist, $\frac{dx}{dt} = k_1 \left(1 + \frac{x}{a}\right)(a - x)$, oder $2k_1 = \frac{1}{t} \log nat \frac{a+x}{a-x}$, in der dx die im Intervall dt invertirte Zuckermenge angiebt; k_1 variirt aus Gründen, die vielleicht mit dem osmotischen Drucke zusammenhängen, mit a, und ist desto grösser, je kleiner a gewählt wird; auch $2k_1 \times a$ ist nicht, wie Duclaux voraussetzte, allgemein constant, sondern bleibt dies annähernd nur für Lösungen mittlerer Concentration (0,15- bis 0,50-normal), während es unterhalb dieser Grenze mit steigendem a wächst, oberhalb mit steigendem a abnimmt. Setzt man zu Lösungen von Zucker nebst Invertzucker weiteren Invertzucker, oder zu theilweise invertirten Lösungen weiteren Rohrzucker, so ergeben bei 25° angestellte Versuche, dass (innerhalb 24 Stunden) die vom Invertin schon geleistete Arbeit die Dauer der Wirksamkeit in keiner Weise beeinflusst, und dass die Geschwindigkeit der Inversion in jedem Augenblicke allein von der Menge vorhandenen Rohr- und Invertzuckers abhängt. Bei der Inversion durch Säuren übt bekanntlich der Invertzucker keinen Einfluss aus, auch geht die Reaction vollständig zu Ende (Duclaux, Z. Ph. 31, 290).

Die Reactions-Geschwindigkeit ist in hohem Maasse mit der Temperatur veränderlich, weshalb für sie, wie für die Einwirkung des Invertins überhaupt, stets ein Temperatur-Optimum vorhanden ist, das aber auch noch von anderen Umständen mitbestimmt wird (TAMMANN, Z. Ph. 18, 426); die einschlägigen Arbeiten gehen jedoch weit aus einander, da sich, wie schon KJELDAHL fand, Invertine verschiedener Herkunft (Unterhefe, Oberhefe, Presshefe u. s. f.) auch sehr verschieden verhalten, so dass z. B. Invertin aus Oberhefe gegen solches aus Unterhefe Differenzen bis 25° nach oben zeigen kann. Es fanden z. B. das Optimum für verschiedene Invertin-Präparate MAYER bei 31 bis 48°, OMEIS bei 30 bis 40°, KJELDAHL, BAU, sowie TAMMANN bei 52 bis 53°; nach MAYER wird in der Regel die Wirksamkeit des Invertins, das getrocknet noch bei 100°, ja 145° fast unverändert bleibt, beim längeren Erwärmen der Lösung auf 40° bereits geschwächt, bei 50° allmählich, und bei 51 bis 55° rasch völlig aufgehoben, während manche Invertine, z. B. die vieler Biere, noch bei 57,5° kaum eine Schwächung zeigen (BAU, Chz. 26, R. 52), und die eigentliche Tödtungstemperatur erst bei 65 bis 70°, zuweilen erst bei 75° liegt. Innerhalb gewisser Grenzen wird letztere desto später erreicht, je höher die Concentration der Zuckerlösung ist; so z. B. wird eine Lösung von 20 bis 40 Proc. nach KJELDAHL, sowie nach O'SULLIVAN und TOMPSON, noch bei 52 bis 53° rasch invertirt, und erst bei 65° tritt Schwächung, bei 70° Zerstörung des Invertins ein, während bei verdünnteren Lösungen schon erheblich tiefere Temperaturen nachtheilig bezw. tödtlich wirken. Bei Zusatz von 50 Proc. Glycerin liegt die Tödtungstemperatur um etwa 10° höher, bei Zugabe von so viel Alkohol, dass eben noch keine Fällung eintritt, um etwa 10° tiefer als in rein wässeriger Lösung (MAYER, a. a. O.); in letzterer, also in unthätigem Zustande, ist das Invertin am wenigsten widerstandsfähig, und wird häufig schon bei weit (bis 25°) niedrigeren Temperaturen getödtet, als in Gegenwart von Zuckerlösungen (MAYER; O'SULLIVAN und TOMPSON). Niedrige Temperaturen verlangsamen die Wirkung des Invertins, nach DUBRUNFAUT kann aber innerhalb längerer Zeit auch bei 0° noch vollständige Inversion stattfinden.

Das Invertin der Presshefe, aber auch das mancher anderer Hefen, fand BOKORNY unterhalb 35 bis 40° relativ wenig empfindlich. Während z. B. Hefen-Zymase beim Verweilen in Zuckerlösung von 74 Proc. alsbald zerstört wird, bleibt Invertin mehrere Wochen lang unbeschädigt, und vermag, in verdünntere Lösung gebracht,

Saccharose aufs Neue zu invertiren; die Inversion in so concentrirten Lösungen stockt nämlich alsbald (vermuthlich weil das nöthige Wasser zu fest gebunden gehalten wird), und es vergähren daher auch schon Rohrzuckerlösungen von 49 Proc. kaum, solche von 59 Proc. binnen 36 Stunden gar nicht, während Glykoselösungen gleicher Concentration noch gut, und erst solche von 74 Proc. nicht mehr vergohren werden (Chz. 27, 1106).

Durch Licht wird die Wirksamkeit des Invertins nicht beeinflusst (EMMERLING, B. 34, 3810). Fluorescirende Substanzen, wie Eosin, Magdalaroth, Chinolinroth u. dgl. bewirken hingegen im Lichte erhebliche Verlangsamung, so dass z. B. noch bei einem Zusatze von 1:1000000 binnen 22 Stunden um 5 Proc. Invertzucker weniger gebildet wird als in der reinen Lösung für sich; vermuthlich erfolgt eine Schwächung oder Zerstörung des Enzymes. Stoffe, die zwar, so wie die obigen, wesentlich im grünen und hellblauen Theile des Spectrums Absorption zeigen, aber keine Fluorescenz verursachen, veranlassen auch keine Verlangsamung (TAPPEINER, B. 36, 3035).

Zusätze fremder Substanzen beeinflussen das Invertin in sehr verschiedener, offenbar auch je nach der Herkunft des Enzymes wechselnder Weise (NASSE, Pf. 11, 138; DUMAS, C. r. 75, 295; SCHIERBECK, C. 93, 745; LOEW, Chz. 24, 1137), und die oft recht, weit aus einander gehenden Angaben einzelner Forscher dürften hierin ihre Erklärung finden. Säuren wirken fördernd, wenn sie in relativ kleinen Mengen vorhanden sind, z. B. Essigsäure bis 1 Proc., Milchsäure bis 0,5 Proc., Bernsteinsäure bis 0,2 Proc., Weinsäure bis 1 Proc., Oxalsäure bis 0,007 Proc., Schwefelsäure bis 0,005 Proc. (KJELDAHL; O'SULLIVAN und TOMPSOM, a. a. O.; FERNBACH, C. 90, 430); Essigsäure wird auch in grösserer Menge noch vertragen (WROBLEWSKI, C. 99b, 673; BOKORNY, Chz. 25, 365), die übrigen Säuren, besonders Salzsäure und Schwefelsäure, erweisen sich aber als sehr schädlich, machen jedoch, 0,3- bezw. 0,5procentig, bei eintägiger Berührung noch nicht ganz unwirksam (BOKORNY). Kohlensäure wirkt auf verschiedene Invertine nur in geringem Maasse fördernd oder schädigend (ORTLOFF, Chz. 25, R. 5), Borsäure ist nach MAYER (a. a. O.), Schwefelwasserstoff nach FERMI und PERNOSSI (Chz. 18, R. 62) ohne Einfluss, Kohlenoxyd zeigt sich als nachtheilig (NASSE, Pf. 15, 471). Sehr schädlich sind Alkalien und alle alkalisch reagirenden Salze, z. B. schon Borax (O'SULLIVAN und TOMPSON; FERNBACH, a. a. O.; VERBIÈSE, Bl. Ass. 19, 685); nach DUCLAUX setzt bereits 0,01 Proc.

Natron die Wirkung um 90 Proc. herab, während WROBLEWSKI bei 0,1 Proc. zwar auch beträchtliche, aber nicht so weit gehende Schädigung wahrnahm, und nach BOKORNY viertägige Berührung mit 0,5 procentigem Natron noch keine Zerstörung bedingt. Kalkhydrat hemmt in hohem Grade die Wirkung des Invertins, ohne aber dieses zu zerstören (BOURQUELOT, Bioch. 1, 274). Chlornatrium und Fluornatrium sind ohne Einfluss (HUBER und ARTHUS, C. r. 115, 839), Chlorkalium bis 0,4 Proc., und Chlorammonium auch in grösseren Mengen erweisen sich als günstig (NASSE, Pf. 14, 475; C. 92b, 253), ebenso nach DUCLAUX Chlorcalcium, nicht aber Chlorbaryum; Quecksilberchlorid wirkt nach DUCLAUX (Z. Ph. 31, 327) bei 0,02 Proc., nach BOURQUELOT bei 0,05 Proc. schon stark verzögernd, und bei 0,5 Proc. nach BOKORNY hindernd. Silbernitrat fanden BOKORNY (Chz. 24, 1113) sowie BOURQUELOT bei 0,05 Proc. verzögernd, bei 0,1 Proc. hindernd, und bei 0,5 Proc. binnen 24 Stunden vernichtend.

Alkohol veranlasst eine erhebliche Verlangsamung der Inversion, die nach MAYER, sowie O'SULLIVAN und TOMPSON bei 5 Proc. Zusatz schon fast 50 Proc. des Gesammtbetrages erreicht; nach LINDET (Bl. Ass. 20, 1224) ist aber Invertin in einer 70 Proc. Alkohol enthaltenden Lösung noch wirksam, und nach BOKORNY (Chz. 25, 365) wird selbst achttägige Berührung mit absolutem Alkohol noch vertragen. Aether, Chloroform, und Schwefelwasserstoff üben nach MAYER, Chloral, ätherische Oele, Terpene, Benzol, und Thymol nach BOUCHARDAT (A. ch. III, 14, 61), MÜNTZ (C. r. 80, 1250) und DETMER (H. 7, 1) keine Wirkung aus; BOKORNY (a. a. O.) sah aber bei eintägiger Berührung mit 0,1 Proc. Thymol und 0,001 Proc. Terpentinöl die Wirksamkeit schon leiden. Sehr schädlich fand FISCHER Phenol (B. 27, 2985), das wieder nach BOKORNY selbst in einprocentiger Lösung 24 Stunden ohne Schaden einwirken kann. Formaldehyd bringt nach BOKORNY (a. a. O.) noch in fünfprocentiger Lösung binnen 24 Stunden keine Veränderung hervor. Von den organischen Säuren wurden einige bereits erwähnt; unschädlich ist nach MAYER Blausäure, sehr schädlich nach GRIFFITHS (N. 53, 28) Salicylsäure.

Verlangsamt wird die Wirksamkeit des Invertins auch durch Zusatz von Invertzucker (HENRI, C. r. 133, 891; Z. Ph. 39, 194), was mit der Theorie von der „sauren Natur“ des letzteren nicht leicht vereinbar ist.

Gewisse Farbstoffe, wie Fuchsin, Safranin und Congoroth, beeinträchtigen schon bei einem Zusatze im Verhältnisse von

1:1000 die Functionen des Invertins ganz erheblich; vermuthlich bilden sie mit ihm unbeständige Verbindungen, die schon durch Beigabe weiterer Zuckerlösung wieder zerlegt werden (MERESHKOWSKY, Chz. 27, R. 271).

Merkwürdige Compensationen einzelner Substanzen beobachtete NASSE (Pf. 14, 475; C. 92 b, 253): es erwiesen sich z. B. Chlorkalium sowie Chinin hemmend, Salmiak sowie Curare fördernd, in Gemengen von Chlorkalium mit Salmiak, oder von Chinin mit Curare hoben sich aber diese Wirkungen wieder auf.

Innerhalb der Zelle erweist sich das Invertin im Allgemeinen weit widerstandsfähiger als in Substanz; ganz besonders gilt das auch in diesem Falle für das Invertin der Presshefe, das z. B. nach BOKORNY (Chz. 25, 502) eintägige Berührung mit Lösungen von 0,5 Proc. Schwefelsäure, 0,5 Proc. Natron, 0,1 Proc. Sublimat, 0,02 Proc. Silbernitrat, sowie mit Chloroform- oder Terpentin-Wasser verträgt, und binnen 24 Stunden durch Lösungen von 1 Proc. Schwefelsäure und Salzsäure nur stark geschädigt, aber erst durch solche von 5 Proc. Oxalsäure, 1 Proc. Natron, 0,5 Proc. Sublimat, und 0,1 Proc. Silbernitrat unwirksam gemacht wird. Ebenso verträgt Unterhefe, Sacch. cerev. FROHBERG, wenn man 3 g mit 100 ccm Lösung 29 Stunden bei 12 bis 17° in Berührung bringt, die Einwirkung zahlreicher Säuren bei $c = 1$ und darüber ohne Schädigung ihres Invertins, und erst für Sublimat bei $c = 0{,}1$, und für Silbernitrat bezw. Natron bei $c = 0{,}1$ bezw. 0,5, tritt Schwächung und Vernichtung ein (BAU, Woch. f. Brauerei, 1903, Nr. 47).

Auch O'SULLIVAN fand (N. 66, 289; B. 26, R. 614; C. 93, 540; Chz. 23, R. 237), dass reines Invertin der Hefe an Widerstandsfähigkeit weit nachsteht, da letztere z. B. eine ihre Thätigkeit völlig lähmende Menge Alkali zu neutralisiren, und dann wieder weiter zu wirken vermag. Verwendet man zur Hydrolyse des Zuckers statt Invertin Hefe (die man jedoch bei länger andauernden Versuchen suspendirt, also in Bewegung erhalten muss, um vergleichbare Resultate zu erzielen), so ergiebt sich, dass in beiden Fällen die Hydrolyse gleich glatt von statten geht, dass aber Inversion und Gährung, — obwohl beide, wie auch HIEPE (C. 95 b, 935) und WROBLEWSKI (J. pr. II, 64, 1) bestätigten, im Inneren der Hefezellen erfolgen —, nur im Grossen und Ganzen parallel verlaufen, im Einzelnen aber keineswegs gleichmässig fortschreiten. Nach O'SULLIVAN werden z. B. bei Anwendung von 0,4 bis 8 Proc. Hefe vom Zuckergewichte auf 100 Theile inver-

tirten Zucker anfangs nur 0 bis 3,7 Theile vergohren; nach HIEPE brauchen, unter sonst gleichen Umständen, zur völligen Inversion bezw. Vergährung einer gegebenen Zuckermenge, Sacchar. ellipsoïdeus I zwei bezw. neun Tage, Hefe Saaz Nr. 304 aber einen bezw. zehn Tage, und zehnprocentige Zuckerlösung wird von Sacchar. cerev. Chester bezw. Sacch. cerev. Nr. 84 binnen fünf Minuten zu 1,95 und 58,85 Proc., und völlig binnen sieben bezw. 1,5 Tagen invertirt; ebenso invertirt nach SYRÉE (C. 99, 851) Sacchar. pastor. III den Zucker sehr viel langsamer als Hefe Frohberg, vergährt ihn aber viel rascher.

Ueber die Natur des Invertins und das Wesen seiner Wirkung ist, ebenso wie hinsichtlich anderer Enzyme, noch wenig Zuverlässiges bekannt. NAEGELI, sowie LOEW (Pf. 27, 203; J. pr. II, 37, 101) und MEDWEDEW (Pf. 65, 249) bezeichneten das Invertin als „Protoplasmasplitter" und schrieben ihm einen Restgehalt jener Kräfte zu, die im Protoplasma selbst wirksam sein sollen. Sie betrachteten es als eine Art Eiweisskörper vom annähernden Charakter des Peptones, und dieser Ansicht schlossen sich im Ganzen auch WROBLEWSKI (a. a. O.) und BOKORNY an (Chz. 24, 1138; 25, 224), nachdem BOURQUELOT, BOUGAREL, OSBORNE (N. 79, 277), KÖLLE (H. 29, 429), SALKOWSKI (H. 31, 304) u. A. bewiesen hatten, dass ein eigentlicher Eiweisskörper, ein echtes Proteïd, Nucleoproteïd, Nucleïn oder Pepton, eine wahre Proteose, u. s. f. keinesfalls in ihm vorliege. Von der Wirkung des Invertins, wie auch anderer Enzyme, nahm LOEW an, sie beruhe auf dem Vorhandensein labiler, in heftigen Schwingungen begriffener Aldehyd- und Amido-Gruppen (Chz. 24, R. 13), deren relative Stellungen mannigfaltige Bewegungszustände erzeugen, die auf einzelne oder auch verschiedene Substrate bald einzuwirken fähig sind, bald nicht; hiernach soll es erklärlich sein, dass z. B. gerade Invertin Rohrzucker zu hydrolysiren vermag, nicht aber Diastase (BOURQUELOT, J. pr. V, 11, 367), Pankreatin (LOEW, Pf. 27, 203), Mais-Amylase (VAN LAER, Bl. B. 7, 138), Emulsin (FISCHER, B. 27, 2985), Leber-Enzym (NASSE, C. 90b, 254), das Enzym aus arabischem Gummi (BÉCHAMP, Chz. 17, 134) u. s. f., während diese Enzyme wieder andere Kohlenhydrate zerlegen, denen gegenüber das Invertin ohne Wirkung bleibt. Aehnliche Gedanken wie LOEW sprachen auch MAYER, RITSERT (C. 91, 693), JAGER (C. 90b, 247), und BOKORNY (Chz. 25, 224) aus; SEBELIEN (Chz. 18, 553) und ARTHUS (C. 96b, 438) glaubten sogar, die Enzyme nicht als materielle Substanzen, sondern als blosse Energieformen, die ge-

wissen Molecülen anhaften, bezeichnen zu sollen, und meinten hiermit etwas Verständliches gesagt zu haben. IPATIEW (B. 36, 1996) erklärte sie für Transformatoren verschiedener Energieformen in chemische Energie, und SOLVAY (Z. Ph. 42, 377) setzte die Enzymwirkungen in Parallele mit Kurzschlüssen elektrischer Art. Nach einem zuerst wohl von WURTZ (C. r. 93, 1104) geäusserten, später von NENCKI (B. 19, R. 105), WEGSCHEIDER (M. 21, 704), HANRIOT (C. r. 132, 212), BROWN (Pr. S. 18, 41), BROWN und GLENDINNING (S. 81, 388), HENRI (C. r. 135, 116), und Anderen wieder aufgenommenen Gedanken, sollen die Enzyme ihre Wirkung dadurch ausüben, dass sie mit den Substraten vorübergehend zu Ester-artigen Gebilden zusammentreten, es soll also z. B. eine Rohrzucker-Invertin-Verbindung entstehen, die alsbald in Invertzucker und Invertin zerfällt, das sich neuerdings anlagert u. s. f. NASSE hält indessen diese Anschauung nicht für zutreffend, und vermuthet, dass die Thätigkeit freier Ionen (welcher?) ins Spiel komme, und dass es sich um Dissociationswirkungen handle, deren Nachweis vielleicht durch Messung des veränderten elektrischen Leitungsvermögens der Lösungen zu führen sei (C. 95, 438).

Nach OSTWALD (Z. Ph. 17, 438; 34, 510) bieten indessen alle die erwähnten Theorien keinerlei Vortheil gegenüber der sog. katalytischen; dieser Lehre gemäss verändern die Enzyme, wie andere Katalysatoren, zwar nicht den schliesslichen Gleichgewichtszustand, wohl aber das Zeitmaass der Reactionen (das unter den Bestimmungsgrössen der elektrischen Energie bekanntlich nicht enthalten ist), sie sind also fähig, — ohne dass sich Grund und Art dieser Fähigkeit angeben liessen —, die Geschwindigkeit von Umsetzungen, die unter Verminderung der freien Energie stattfinden, also freiwillig eintreten, und auch sonst, aber nur sehr allmählich, und oft sogar unmessbar langsam verlaufen, ohne Aufwand von Energie in hohem Maasse zu beeinflussen; wird ein bestimmter Vorgang beschleunigt, so muss dies im selben Maasse auch bei dem ihm entgegengesetzten geschehen, so dass ein Gleichgewichtszustand eintritt, die Reaction also nicht zu Ende geht; den Nachweis dieser Thatsache führte zuerst HILL an der Malto-Glykase (s. unten), seitdem sind aber noch mehrere analoge Fälle bekannt geworden, und nach WROBLEWSKI (J. pr. II, 64, 1) soll auch das Invertin selbst revertirend wirken, was, falls es sich bestätigt, die Erklärung seiner nach TAMMANN angeblich eintretenden „Lähmung“ im Verlaufe der Reaction liefern würde. Die von

Moraczewski (Pf. 69, 32) angenommene Analogie der Enzym- und der sog. Neutralsalz-Wirkung kann hiernach nicht als zutreffend erachtet werden; auf die besondere Rolle, die der genannte, wie auch andere Forscher dem Gehalte der Enzyme an Stickstoff, Calcium, Eisen, Mangan u. s. f. zuschreiben, wird noch weiter unten zurückzukommen sein, desgleichen auf die von Fischer entdeckten stereo-chemischen Beziehungen.

Auf gewisse Schwierigkeiten, die der katalytischen Theorie, bei allen Vorzügen, die sie nach vielen Richtungen bietet, noch innewohnen, hat Lippmann hingewiesen (Z. ang. 1901, 304); so kann man zwar das Zeitmaass der Reactionen im angegebenen Sinne für veränderlich erklären, da aber über die Ursachen und Umstände dieser Veränderlichkeit nicht das Geringste bekannt ist, so löst auch diese Theorie die eigentliche Hauptfrage in keiner Weise, sondern schiebt ihre Beantwortung nur hinaus; es fehlt ferner in den meisten Fällen noch der Nachweis, dass die zu beschleunigenden Reactionen wirklich, wenn auch noch so langsam, von selbst verlaufen; die unabweisliche Voraussetzung, dass die zahlreichen, für die verschiedenen Enzyme und Katalysatoren charakteristischen Reactionen schon normaler Weise stets alle, und alle gleichzeitig, wenn auch in noch so geringem Maasse, stattfinden müssen, ist jedenfalls nicht leicht zureichend zu begründen u. s. f. Auch nach Bodenstein (Chz. 26, 1075) muss man zugeben, dass eine Theorie der Katalyse noch nicht vorhanden und eine allgemein gültige kaum zu erwarten ist; insbesondere ist auch die Theorie Euler's noch ganz unbewiesen, wenngleich insoferne nicht unmöglich, als sie das Vorhandensein nur sehr kleiner Mengen Ionen erfordert (das aber freilich genau ebenso unerklärlich bleibt wie das grösserer!). Trotz dessen ist jedoch Bodenstein, ebenso wie Bredig (C. 1903, 123) und Henri (C. r. 135, 916), der Ansicht, dass die Auffassung der Enzyme als Katalysatoren grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, wenngleich die Mitwirkung physikalischer Einflüsse, und auch die chemischer Kräfte, in vielen Fällen unabweisbar scheint; nach Henry führt z. B. die Hülfs-Annahme von der chemischen Verbindung zwischen den Enzymen und ihren Substraten, freilich nur unter Einführung weiterer secundärer Hypothesen, zu Gleichungen für die Reactionsgeschwindigkeiten von Invertin und Emulsin, die mit den Beobachtungen in genügender Weise übereinstimmen.

Ueber die Identität des Hefen-Invertins, das nach Bau (Chz.

16, 143; Woch. f. Brauerei 9, 193) und DONATH (Chz. 16, 459) in allen gegohrenen Flüssigkeiten vorhanden ist, mit anderen Invertinen, lässt sich Näheres nicht angeben, da letztere zwar als im Pflanzen- und Thierreiche weit verbreitet erkannt, aber in keinem einzigen Falle eingehend genug untersucht sind. Nachgewiesen ist Invertin, ausser in den oben genannten Hefen, denen sich nach FISCHER auch die sog. Milchzuckerhefe und die Hefe der Kefirkörner anschliessen (B. 27, 1031 und 3479), und in vielen Schimmelpilzen (s. unten), noch in zahlreichen Gruppen der höheren und niederen Pilze (DE BARY), namentlich auch in vielen, aber keineswegs in allen Spaltpilzen (VIGNAL, C. r. 105, 311; FERMI, C. 93, 103). Von 70 Mikroben, Spaltpilzen, und einigen Torulaceen, die FERMI und MONTESANO untersuchten (C. 95b, 712; Ö. 24, 936), enthielten z. B. Invertin nur: 1. Bac. Megatherium, 2. Bac. fluorescens, 3. Bac. KIEL, 4. Proteus vulgaris, 5. Rosahefe, 6. Weinhefe, 7. Vibrio KOCH, 8. Vibrio METSCHNIKOFF; in Abwesenheit von Rohrzucker schieden 1 und 6 es kaum, 2 und 3 gar nicht ab, in Anwesenheit von Rohrzucker 2 und 3 erst nach 24 Stunden, 1, 7 und 8 nach zwei bis drei, und 5 und 6 nach acht bis neun Tagen, so dass anscheinend ein gewisser Reifezustand erreicht werden muss; die Invertine beginnen oft auch erst ein bis drei Tage nach ihrer Abscheidung thätig zu sein, und verhalten sich sehr verschieden resistent gegen Säuren, Alkalien, und gegen Wärme, so z. B. bleiben die von 1, 2 und 3 abgesonderten bei 100° noch eine Stunde lang beständig. Invertine sind ferner noch aufgefunden u. a. in Phoma Betae (FRANK, Z. 45, 186), Bac. Betae (BUSSE, Ö. 26, 941), Bac. mycoïdes (EMMERLING, B. 30, 1870), Bact. aceti und xylinum (HOYER, C. 99, 854), Clostridium licheniforme (LASCH, B. Z. 24, 423), in den die Bier- und Presshefe begleitenden Spaltpilzen (MAYER; HANSEN), in gewissen Classen der Milchsäure-Bacterien (HENNEBERG, Ö. 32, 887), und in vielen anderen, deren einige noch unten erwähnt werden sollen.

In den Blättern und Knospen junger Bäume und Sträucher, sowie in den Blüthen, dem Blüthenstaube, und den Früchten vieler höherer Gewächse wiesen VAN TIEGHEM und BÉCHAMP (C. r. 58, 601; 59, 496), KOSSMANN (C. r. 81, 406), MIERAU (Ch. 17, 1021 und 1283), und andere Forscher Invertin nach; KJELDAHL, sowie GONNERMANN (Z. 48, 667) fanden es in ungekeimten und gekeimten Getreidekörnern und im Malz, O'SULLIVAN (Pr. S. 16, 61) in Wurzeln, Halmen, und Blättern von Hafer, Weizen, und Mais,

Martinand (C. r. 131, 808) in Weinblättern, frischen Trauben, Corinthen, Mosten, und Weinen, Gonnermann (Pf. 82, 291) im Rübensafte, Béchamp (Bl. III, 9, 169) im arabischen Gummi u. s. f. Nach Stoklasa, Jelinek und Vitek endlich ist Invertin in dem bei 50 bis 350 Atm. Druck gewonnenen Rüben-Presssafte enthalten, und in grünen Pflanzentheilen, aber auch in Wurzeln und Früchten, ganz allgemein verbreitet (C. 1903, 848).

Die seit langer Zeit bekannten invertirenden Eigenschaften des menschlichen und thierischen Darmsaftes sind keinesfalls, wie einige Forscher wollten, allein den allerdings im Darmtractus niemals fehlenden Spaltpilzen zuzuschreiben, deren einige von Manfredi und Boccardi (C. 89 b, 464), Jaksch (H. 12, 116), und Strasburger (Chz. 26, R. 269) isolirt wurden; wie vielmehr schon Cl. Bernard, und später u. a. Röhmann (Pf. 41, 432), Miura (Biol. 32, 277), und Krüger (Biol. 37, 229) zeigten, wirken auch die reinen Extracte aus den Schleimhäuten der Därme, besonders des Dünndarmes, und vieler anderer Organe, z. B. der Nieren (Baltesti, Bioch. 1, 676), stark invertirend; vermuthlich sind ursprünglich Zymogene vorhanden, aus denen die Enzyme erst abgespalten werden. Näher wird auf diese Verhältnisse erst weiter unten zurückzukommen sein, doch sei bemerkt, dass von den, durch Fischer und Niebel (C. 95, 499) untersuchten Enzymen thierischen Ursprunges, nur die im Infuse des Dünndarmes von Pferden und Hühnern enthaltenen Zucker invertirten.

Nach Erlenmeyer und Planta (H. 12, 327; 13, 552) und Raumer (F. 41, 333) ist auch im Bienenkörper ein Invertin vorhanden; ob aber das von Ketel (Apoth.-Ztg. 1892, Nr. 71) und Langer (Z. ang. 1902, 1041) im Honig aufgefundene Invertin aus den Bienen selbst stammt, oder von diesen schon aus den Blüthensäften mit aufgenommen wurde, ist vorerst zweifelhaft. Bedeutende Mengen Invertin fand Axenfeld (Bioch. 1, 756) in den Verdauungs-Organen zahlreicher Insecten aller Classen, und auch in jenen zahlreicher Raupen, während es manchen von diesen fehlt, z. B. der Seidenraupe; ebenso enthält z. B. der Darm der Schmeissfliege viel Invertin, der ihrer Larve aber keines. Ganz allgemein verbreitet, nicht nur im Darmtractus, sondern auch im Blute und sogar in den Eiern der Wirbellosen, ist das Invertin nach Kobert (Bioch. 2, 37).

Alkoholische Gährung des Rohrzuckers vermögen auch eine Anzahl von Schimmelpilzen zu erregen, jedoch nur solche, die ein invertirendes Enzym absondern (Béchamp, C. r. 46, 44); an

der Oberfläche der Lösungen vegetirend, verbrennen sie den Zucker zu Kohlensäure und Wasser, taucht man sie aber völlig unter, so dass die Sauerstoffaufnahme aus der Luft unmöglich wird, so bewirken sie, unter oft beträchtlicher Veränderung ihrer Formen, alkoholische Gährung, die aber meist nur schwach und unvollständig ist, da schon kleine Mengen Alkohol (2 bis 3 Proc.) ihren weiteren Fortgang stören oder hindern. Zu den Schimmelpilzen, die Invertin absondern und Gährung erregen, gehören z. B. Mucor racemosus (BAIL, „Flora" 1857, 417; FITZ, B. 8, 1540), der nach EMMERLING (B. 30, 454) Alkohol, Glycerin und Bernsteinsäure im selben Maasse wie Hefe liefert, Mucor javanicus (WEHMER, Chz. 24, R. 334), Penicillium glaucum (BREFELD; BEHRENS, C. 98b, 1027; GRÜSS, Chz. 23, R. 102), Penic. luteum (BEHRENS, a. a. O.), Aspergillus niger (BOURQUELOT, C. r. 97, 1000; MARTINAND, C. r. 131, 808), Asperg. oryzae (KELLNER, MORI und NAGAOKA, H. 14, 197 und Chz. 19, 97; KOZAI, Chz. 24, R. 194; SANGUINETTI, C. 97, 998), Eurotium oryzae (POZZI-ESCOT, Bl. Ass. 20, 282), Amylomyces β und μ (SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049), Botrytis cinerea und Oïdium fructigenum (BEHRENS, a. a. O.), die sog. Ananashefe von KAYSER (C. 92, 483), Thielaviopsis aethaceticus (WENT, D. Z. 18, 1392), u. a.; nach FERMI und MONTESANO (Chz. 95b, 712) sondern Penic. glaucum und Asperg. niger auch in reiner fünfprocentiger Zuckerlösung Invertine ab, die sich durch die Eigenschaft, thierische Membranen zu durchdringen, auszeichnen, ferner vermögen nach PURIEWITSCH beide Pilze in Gegenwart von Zucker atmosphärischen Stickstoff zu assimiliren (Bot.-Ztg. 1895, 342). Von Monilia candida, der analog sich auch Monilia javanica verhält (PRINREN-GEERLIGS und WENT, D. Z. 19, 1043), behaupteten HANSEN und später BAU (Chz. 16, R. 314), dass sie den Rohrzucker direct vergähre, d. h. ohne vorherige Inversion; nach FISCHER und LINDNER ist dies aber nicht zutreffend (B. 28, 3034), denn der Pilz enthält zwar kein durch Wasser zu lösendes und auszuziehendes Enzym, aber doch ein, nach HAHN (Biol. 40, 172) als „Endoenzym" zu bezeichnendes (vielleicht an das Protoplasma gebundenes) Invertin, und bewirkt daher frisch, und noch besser getrocknet, auch in Gegenwart anästhetischer Mittel starke Hydrolyse; überdies führen einige andere Arten Monilia ebenfalls Invertin, z. B. Mon. sitophila (WENT, Ch. 26, R. 53), und Mon. candida selbst giebt an Wasser ein lösliches Enzym ab, eine Malto-Glykase. Kein Invertin besitzen, und bewirken keine Gährung: Mucor mucedo,

spinosus, erectus, stolonifer, und circinelloïdes (Gayon, A. ch. III, 14, 258), die Mucorarten von Roux (Bl. II, 35, 371), Mendes (Bl. Ass. 2, 372), Gayon und Dubourg (C. r. 103, 885), Mucor alternans (Sanguinetti, a. a. O.; Dubourg, C. r. 128, 440), Eurotiopsis Gayoni (Laborde, C. 97, 506), Amylomyces α und γ (Sitnikoff und Rommel, a. a. O.), Monilia albicans (Linossier und Roux, C. r. 110, 868), Oïdium lactis (Hansen), und andere Schimmelpilze dieser Gattung.

Aus dem Genus der Sprosspilze erregt der sogenannte Saccharomyces apiculatus keine Gährung (Rommier, C. r. 110, 536; Amthor, H. 12, 558), und enthält auch kein Invertin (Martinand, C. r. 108, 1067; Fischer und Lindner, B. 28, 3039); dasselbe gilt für den sog. Sacch. pastor. arborescens (van Laer, Bl. Ass. 16, 177), und für die Mycoderma-Arten (Beyerinck, C. 92, 446). Die Torulaceen verhalten sich verschieden; aus den Untersuchungen von Adametz, Beyerinck, Duclaux, Grönlund, Hansen, Kayser, Schjerning, und Anderen, geht mit Bestimmtheit hervor, dass manche Species, z. B. Hartmann's Torula colliculosa (Chz. 27, R. 89), Rohrzucker vergähren, andere hingegen nicht, und zwar nach van Laer (Bl. B. 9, 322) auch nicht in Gegenwart von Trauben- oder Invertzucker.

Ob die Pilze der Gattung Fusarium alkoholische Gährung zu erregen vermögen, ist noch zweifelhaft; sie enthalten ein Invertin, scheiden es aber nicht aus, so lange nur Mycelbildung stattfindet, sondern erst, wenn sich die Conidien entwickeln (Wasserzug, C. 88, 974).

Gewisse mycellose Pilze, z. B. Prototheca uniformis und P. Zopfii, die im Schleimflusse der Linden und Kastanien vorkommen, vergähren den Zucker angeblich direct, ohne vorherige Inversion (Krüger).

Alkohol tritt auch als Product der Vergährung des Rohrzuckers durch verschiedene Spaltpilze auf, jedoch stets nur in geringer Menge (s. unten); die meisten Fälle sind übrigens nur ungenügend untersucht.

Methylalkoholische Gährung. Diese Gährung, die Marcano (C. r. 108, 955) an Zuckerrohrsäften beobachtete, soll durch eine echte Hefenart, deren Sporen in der Luft vorkommen, eingeleitet werden, und neben viel gewöhnlichem Alkohol, Mannit, und einer öligen Fettsäure, eine bedeutende Menge Methylalkohol ergeben, während Glycerin, Bernsteinsäure, und höhere Alkohole vollständig fehlen. Die Hefe bildet glänzende vereinzelte Zellen,

wirkt am besten bei 30 bis 35° C., und ist gegen niedrigere Temperaturen (schon 18 bis 20°) sehr empfindlich; sie scheidet ein Invertin ab, vergährt am raschesten 18- bis 20procentige Zuckerlösungen, und liefert dabei etwas geringere Alkoholausbeuten als gewöhnliche Bierhefe.

Eine nähere Prüfung dieses Gährungsvorganges und seiner „Hefe", deren Resistenz gegen den sonst so schädlichen Methylalkohol besonders auffällig erscheint, wäre um so mehr zu wünschen, als PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 22, 100) und QUANTIN (J. pr. VI, 12, 505) bei Untersuchung zahlreicher Proben vergohrenen Zuckerrohrsaftes und Rums niemals Methylalkohol vorfanden; nach WOLFF (C. r. 131, 1323) kommt aber Methylalkohol, in Mengen von 0,15 bis 2 Proc. des Alkohols, in den gegohrenen Säften von Pflaumen, Mirabellen, Kirschen, Aepfeln, Johannisbeeren, und Trauben vor, in letzteren besonders, wenn man den Saft sammt den Kämmen gähren lässt.

Milchsäure- und Buttersäure-Gährung. Die Milchsäuregährung des Rohrzuckers, die bei Rübensäften schon von ACHARD, und später (1818) von VOGEL beobachtet wurde, wird wesentlich durch dieselben Spaltpilze eingeleitet, wie jene des Traubenzuckers; mit Leichtigkeit liefern grosse Mengen Milchsäure namentlich auch gewisse, in den Malzmaischen vorkommende Sarcina-Arten, die zu den Coccaceen gehören (LINDNER, C. 87, 1507). Unter den Nebenproducten der Milchsäuregährung fanden schon 1819 LEUCHS, und später LIEBIG und PASTEUR, wenn man die Lösung sauer werden lässt, viel Mannit, und GRILLONE (A. 165, 217) sowie LIEBEN (A. 170, 89) einen grösseren Procentsatz Capronsäure; möglicherweise traten jedoch hierbei fremde Gährungserreger in Wirksamkeit. Die Angabe PASTEUR's, dass der Rohrzucker bei der Milchsäuregährung zunächst invertirt werde, ist nach HUEPPE (C. 84, 315) richtig, doch glauben sowohl er wie BOURQUELOT (J. fabr. 37, 1; Z. 46, 399), dass die Inversion nicht durch ein von den Spaltpilzen ausgeschiedenes Enzym erfolge, und dieser Ansicht ist auch HENNEBERG (Ö. 30, 1065), dessen Milchsäurebacterien mit Ausnahme jener der dritten Gruppe, sämmtlich auch den Rohrzucker vergähren; nicht angegriffen wird dieser nach LEICHMANN und BAZAREWSKI (C. 1900 b, 56) von Bacterium casei I bis IV, wohl aber von dem nahe verwandten Bact. pabuli acidi. Was die Art der entstehenden Milchsäure betrifft, so ist diese, wie beim Traubenzucker, je nach der Art des Fermentes, und auch bei Anwendung des nämlichen

Fermentes je nach den begleitenden Umständen, sehr verschieden, und es treten d-, l- und i-Milchsäure bald ausschliesslich, bald neben einander auf; auch erhält man häufig, unter sonst ganz gleichen Verhältnissen, aus Rohrzucker andere Säuren als aus Glykose oder Invertzucker (PÉRÉ, C. 98, 518); so z. B. liefern nach SCHARDINGER (C. 1903b, 1198) gewisse der Gruppe der Heubacillen nahestehende thermophile Bacterien bei 60° aus Glykose i-Milchsäure und Buttersäure, aus Rohrzucker aber d-Milchsäure und Essigsäure.

Die Buttersäuregährung des Rohrzuckers, betreffs deren auf die des Traubenzuckers zu verweisen ist, wird im Ganzen durch die nämlichen Spaltpilze hervorgerufen wie jene, sowohl durch aërobe als durch anaërobe. Näher untersucht ist der Bac. butylicus, der nach FITZ (B. 15, 867; 17, 1188) und STROHMER (Ö. 20, 7) ein Invertin ausscheidet und dann den Invertzucker vergährt, wobei, auf je 100 Theile Invertzucker berechnet, 42,5 Theile Buttersäure, 0,3 Theile Milchsäure, 0,5 Theile Butylalkohol, etwas Bernsteinsäure, und eine Spur fester Fettsäure entstehen; TEIXEIRA-MENDÉS (Bl. Ass. 3, 50 und 74; N. Z. 14, 218) erhielt auch etwas Essigsäure und viel Kohlensäure. Ein sehr ähnlicher, aber facultativ aërober Bacillus, der am besten bei 37 bis 40° gedeiht, und erst bei 55 bis 56° getödtet wird, ergiebt als Hauptproduct Buttersäure, und daneben Essigsäure, etwas Ameisensäure, Bernsteinsäure, Mannit, und etwas Alkohol (FITZ, B. 16, 844).

Schleimige Gährung. Unter diesem Namen sind auch beim Rohrzucker Vorgänge sehr abweichender Art, deren Ursprung auf verschiedene Gährungserreger zurückzuführen ist, zusammengeworfen worden; den Beschreibungen nach zu urtheilen, waren derartige Gährungen zweifellos schon um 1700 LABAT, um 1800 DUTRÔNE und VAUQUELIN, und später BRACONNOT, DOMBASLE, DUBRUNFAUT, und zahlreichen anderen, praktischen Zuckerfabrikanten bekannt (Z. 49, 585).

Bei der sogenannten Dextrangährung durch Leuconostoc mesenterioïdes sollte der Rohrzucker nach DURIN (J. fabr. 17, 30; Z. 26, 752) und VAN TIEGHEM (J. fabr. 20, 32), gemäss der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$ glatt in Dextran und Fruktose zerfallen, und letztere erst nachträglich vergohren werden; LIESENBERG und ZOPF (D. Z. 17, 904 und 1644) fanden jedoch, dass zunächst Inversion und dann Vergährung ohne Gasentwickelung, unter Entstehung von Milchsäure und Dextran statthat, dass aber letzteres auch hier ausschliesslich als Bestand-

theil der quellenden Gallerthülle, demnach als Assimilations- und nicht als Gährungsproduct anzusehen ist. Die Assimilation des Rohrzuckers durch den Leuconostoc mesenterioïdes, der noch bei 50° C. und darüber üppig gedeiht (HERZFELD, Z. 41, 44; STROHMER, Ö. 20, 7), ist eine sehr lebhafte, denn nach VAN TIEGHEM verbraucht 1 kg Leuconostoc zu seiner Entwickelung etwa 600 g Rohrzucker; nach PRINSEN-GEERLIGS (D. Z. 23, 1753) wird, besonders in neutraler oder schwach alkalischer Lösung, Saccharose viel reichlicher vergohren als Glykose und Fruktose, und giebt auch zur Entstehung von viel mehr Dextran Anlass. Als Nebenproduct (?) der Vergährung will JUBERT auch Amylalkohol beobachtet haben (Z. 27, 464). — Dem Leuconostoc mesenterioïdes sehr ähnlich ist der von BARENDRECHT (C. 1901 b, 818) aus einer Hefe isolirte Leucon. agglutinans; er scheint mit einem Bacillus aus Fabriksproducten identisch zu sein, den POUPE beschrieb (Z. B. 22, 341).

Ebenfalls nur ein Bestandtheil der gequollenen Zellenmembran, und kein Product der Zersetzung des Zuckers, ist die Gallerte, die der Bacillus viscosus sacchari von KRAMER (M. 10, 467) absondert; dieser Bacillus, vielleicht der nämliche, den auch BAUER beobachtete (Ö. 11, 630; Z. 32, 883), und den STIFT und FÜRTH bei der Bacteriosis der Rüben vorfanden (Ö. 29, 159), STOKLASA, JELINEK und VITEK aber auch gesunden Rübenwurzeln anhaften sahen, ist aërob, bildet bis 50-gliedrige Ketten abgerundeter Stäbchen, hat sein Optimum bei 25° und vergährt allein Rohrzucker, und zwar nur in neutraler oder schwach alkalischer, Nährstoffe enthaltender Lösung, während er in Traubenzuckerlösung zwar wächst, aber keine Gährung erregt. Umgekehrt wächst der sehr ähnliche Bac. viscosus vini KRAMER's zwar in Rohrzuckerlösungen (in schwach sauren), bewirkt aber nur in Traubenzuckerlösungen Gährung und Gallertbildung; er ist ausgeprägt anaërob, und hat sein Optimum bei 15 bis 18°. Zwei nicht näher charakterisirte Abarten des Bac. viscosus, die Rohrzucker jedoch nur in Gegenwart von Nährlösung vergohren, und dabei Kohlensäure, Milchsäure, und Gallerte abschieden, beobachtete auch VAN LAER (Chz. 14, R. 9; C. 90, 804), eine dritte VANDAM (Bl. B. 9, 245), und eine vierte anscheinend DELAFOND (Bl. Ass. 16, 368).

Zu den Erregern der „wahren“ schleimigen Gährung, bei der Dextran angeblich direct aus dem Rohrzucker gebildet werden soll — was aber in keinem einzigen Falle sicher erwiesen ist, —

zählen einige Autoren den Micrococcus gelatigenosus, den zuerst (1878) Binz, später Bräutigam (Chz. 15, R. 230; B. 25, R. 863; C. 92 b, 648) und Ritsert (C. 92, 236) beschrieben, und dessen Sporen in der Luft sehr verbreitet sind; er gedeiht am besten in zehnprocentiger Zuckerlösung, scheidet ein Invertin aus, und vergährt nur Rohrzucker, nicht aber Traubenzucker, wobei Milchsäure und Dextran entstehen. Ganz ebenso verhalten sich der Bac. gummosus und der Micrococcus gummosus von Happ (C. 94, 161); sie vergähren, auch ohne Nährlösung, zehnprocentige Rohrzuckerlösung, nicht aber Glykoselösung, am besten bei 25 bis 30 bezw. 15 bis 20°, und liefern Dextran, Kohlensäure, Mannit, Milch- und Buttersäure. Selbst 60 procentige Zuckerlösungen vergährt Ritsert's Bacterium gummosum (C. 92, 236), und scheidet dabei auffällig grosse Mengen von Dextran ab. Nach Béchamp (C. r. 93, 2; Z. 31, 852) gehört zu dieser Gruppe von Gährungserregern auch ein, 1843 von Péligot, und später von Pasteur beschriebener Mikroorganismus der schleimigen Gährung; er vergährt ebenfalls nur Rohrzucker, und zwar liefern 100 Theile des letzteren nach Pasteur 45,5 Theile Dextran und 51,1 Theile Mannit, und nach Béchamp 40 Theile Dextran, 5 Theile Mannit, 7 Theile milchsaures Calcium, 0,96 Theile Essigsäure, 3,36 Theile Alkohol, und etwas Kohlensäure. Orth ist hingegen der Ansicht (Bl. Ass. 17, 30), dass das Pasteur'sche Ferment mit dem von ihm aus Diffusionssaft isolirten Micrococcus viscosus identisch sei; dieser gedeiht am besten anaërob, verträgt eine Wärme von 75° mehrere Minuten lang, bildet viel Säure, aber kein Gas, und macht die Lösungen zähflüssig, obwohl er Dextran erst auf gewisse Reize hin (als Schutzmittel?) abscheidet, z. B. auf Zusatz von 0,001 Proc. Phenol oder 0,0005 Proc. Formaldehyd.

Das von Glaser (Chz. 19, 1704 und 20, R. 28; Z. 46, 448) aus Rübensaft-Gallerte isolirte Bacter. gelatigenosum betae ist wahrscheinlich mit einer Art Clostridium gelatigenosum identisch, die nach Laxa (Z. B. 24, 423) und Marchal (S. B. 29, 229) in den Zuckerfabrikationsproducten ganz allgemein verbreitet ist, und nach Stoklasa, Jelinek und Vitek häufig schon den Rübenwurzeln anhaftet; dieser Spaltpilz verträgt feuchte Wärme von 90° eine halbe Stunde, und erzeugt auch aus concentrirten Zuckerlösungen viel Dextran, etwas Alkohol, und flüchtige Säuren, aber keine Milchsäure.

Nach Boekhout (C. 1900, 919) giebt es noch eine ganze Anzahl aërober, und völlig oder facultativ anaërober Dextran-

bildner, deren einige noch bei hohen Temperaturen wachsen und gedeihen, andere aber ihr Optimum schon bei 22 bis 30° haben, und bei 55° binnen fünf Minuten absterben; zu letzteren gehört der aus Milch isolirte Streptococcus hornensis, der auch noch 20procentige Zuckerlösungen in Fruktose und Dextran spaltet. Einige verwandte Streptococcen aus Diffusionssaft ergeben viel Säure und Gas, aber keine Gallerte (SCHÖNE, Z. 51, 453); neben ihnen fand SCHÖNE verschiedene Arten von Stäbchen-Bacterien, die zu den Gruppen des Bac. typhosus, Bac. subtilis, und Bac. coli gehören sollen, und bei mittlerer Temperatur auch aus concentrirten Zuckerlösungen Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Milchsäure, viel Bernsteinsäure, Kohlensäure, Wasserstoff, und Schleim absondern, der bei Cultur auf 10procentigem Zucker-Agar millimeterdicke kleisterartige Beläge bildet. Ganz die nämlichen Producte liefert ein Bacillus, den WARD und GREEN (S. 65, 65) auf den Auswüchsen mancher Zuckerrohre vorfanden.

Die Natur der Gallerten ist übrigens jedenfalls keine einheitliche; in der Mehrzahl der Fälle wird der Schleim als Dextran bezeichnet, RITSERT fand aber die Gallerte von Bact. gummosum optisch-inactiv, SCHARDINGER (Chz. 26, R. 54) hält die seines schon weiter oben beschriebenen Bacillus für ein Arabo-Galaktan, und die von LAXA (Z. B. 26, 122) aus einer Abart von Clostridium gelatinosum, sowie vielleicht auch die von STIFT (Ö. 28, 605) aus einer Mikrobe der Rüben-Bacteriosis erhaltene scheint identisch mit LIPPMANN's Lävulan zu sein; LAXA's Bacillus ist wesentlich aërob, gedeiht bei 20 bis 40°, liefert Sporen, die 1½stündiges Kochen mit Wasser und 3½jähriges Trocknen vertragen, und erzeugt, neben Gasen, flüchtigen Säuren, Milchsäure, und Alkohol, eine Gallerte, deren Hydrolyse ausschliesslich d-Fruktose ergiebt. Das Lävan, das nach GREIGH-SMITH (S. C. II, 4, 481; 5, 448) und VELICH (Z. B. 27, 475) durch Bac. lävaniformans abgeschieden wird, ist schon weiter oben, bei Besprechung der d-Fruktose, näher beschrieben worden.

Weinige Gährung. Unter diesem Namen erwähnt JODIN (C. r. 53, 1252) eine eigenthümliche, angeblich durch eine Torulacee verursachte Gährung, die eintreten soll, wenn man Zucker nebst 0,1 bis 0,2 Proc. Ammoniumphosphat, in wässeriger Lösung bei 16 bis 20° C., längere Zeit an der Luft stehen lässt. Hierbei werden angeblich zwei neue Zuckerarten gebildet, deren eine, die Paraglykose, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, oder bei 100° $C_6H_{12}O_6$, amorph,

zerfliesslich, rechtsdrehend ($\alpha_j = +40^0$), und etwa so stark reducirend wie Milchzucker ist, während sich die zweite als Parasaccharose erweist (s. diese). Näheres über den ganzen Vorgang, der eigentlich den Namen einer Gährung nicht zu verdienen scheint, ist nicht bekannt geworden.

Oxydations-Gährung. Nach BLONDEAU (C. r. 57, 953) soll der Rohrzucker in Gegenwart gewisser, nicht näher charakterisirter Mikroorganismen, direct in Essigsäure verwandelt werden; diese Angabe galt lange Zeit hindurch für irrthümlich, ihre Richtigkeit muss aber gegenwärtig mindestens als möglich anerkannt werden, da nicht nur gewissen Formen der, nach HANSEN (C. 94, 331 und 94 b, 920) äusserst wandlungsfähigen Mycoderma-Arten, sondern auch Spaltpilzen (BAGINSKY, H. 12, 434; EPSTEIN, Chz. 23, R. 354), ja sogar Sprosspilzen (LAFAR, Chz. 17, R. 277) die Fähigkeit directer Essigsäurebildung zukommt.

Bacterium aceti und Bacterium xylinum wachsen in Rohrzuckerlösungen, jedoch ohne sie zu vergähren (BROWN, S. 50, 643; 51, 638), und das Nämliche gilt für die von HENNEBERG (Chz. 21, R. 160) beschriebenen Essigsäure-Bacterien, mindestens in ihrer grossen Mehrzahl. Aspergillus niger invertirt und verbrennt Rohrzucker, und erzeugt als Zwischenproduct Oxalsäure (GILLOT, C. 99 b, 130); Saccharomyces Hansenii und Sclerotinia sclerotiorum veranlassen, ebenso wie bei Traubenzucker, die sogenannte Oxalsäure-Gährung (ZOPF, Bot. 7, 94).

Der Schimmelpilz Thielaviopsis aethaceticus von WENT (D. Z. 18, 1392) vergährt den Rohrzucker nach vorheriger Inversion, und liefert Essigsäure, Alkohol, Aethylacetat, und die charakteristischen Ananasäther; ähnlich verhält sich KAYSER's sogenannte Ananashefe (C. 92, 483). Essigester entsteht aber auch bei gleichzeitiger langsamer Vergährung mittelst Schimmelpilzen, die getrennt wachsend nur Alkohol bezw. Essigsäure ergeben (SALKOWSKI, H. 27, 316). Die Vergährung mittelst der Schimmelpilze Citromyces Pfefferianus und C. glaber liefert bis zu 50 Proc. des Zuckers an Citronensäure (WEHMER, Bot. 11, 333).

Nach BÉCHAMP (C. r. 63, 451; Bl. III, 7, 753) findet sich in der Kreide von Sens, begleitet von Spuren albuminoïder Substanz, ein eigenthümlicher Mikroorganismus, Microzyma cretae, der wässerige Zuckerlösungen vergährt, und dabei viel Essigsäure, ferner Milch- und Buttersäure, Propion-, Valerian-, Capron-, Capryl-, und Oenanthylsäure, Wasserstoff, Kohlensäure, Sumpfgas,

Alkohol, und höhere normale Alkohole liefert. CHAMBERLAND und ROUX (C. r. 92, 1165) bestreiten die Existenz des Microzyma; BOURQUELOT ist geneigt, es jenen Mikroben zuzuzählen, die nach DEHÉRAIN und MAQUENNE (B. 14, 2906; Z. 34, 269; C. r. 97, 803), sowie nach GAYON und DUPETIT (B. 15, 2736; Bl. II, 39, 49), deren Beobachtungen VIVIEN (Bl. Ass. 11, 520), DEWALD (D. Z. 19, 52), und ANDRLIK (B. Z. 18, 190) bestätigten, im feuchten Erdboden reichlich vorkommen; 100 Theile Rohrzucker liefern bei der Vergährung 23 Theile Essigsäure, 22 Theile Buttersäure, etwas Propionsäure, 1 Theil Alkohol, 0,5 Theile höhere Alkohole (Amyl- und Hexylalkohol), viel Kohlensäure, und Wasserstoff; in Gegenwart von Kaliumnitrat wird aber auch Stickstoff, mit viel Stickoxydul vermischt, abgeschieden. SPRINGER endlich (Am. 4, 452) hält Microzyma cretae für identisch mit dem von WINOGRADSKY (C. r. 118, 353) entdeckten, und von ihm und MARCHAL (Bl. B. 7, 369) beschriebenen „denitrificirenden Fermente“; auf diese Hypothese kann jedoch hier um so weniger eingegangen werden, als es eine sehr grosse Zahl denitrificirender Bacterien giebt, über deren eigentliche, direct, indirect, oder nur in Mischcultur hervortretende Wirksamkeit man fast nichts wirklich Bestimmtes weiss (WOLF, C. 99 b, 133 und 1900, 53; OMELIANSKI, C. 99 b, 347; AMPOLA und ULPIANI, G. 28, 410; STOKLASA, Z. ang. 1901, 1029; BONNEMA, Chz. 27, 148), und deren Entwickelung durch Gegenwart von Zucker nicht selten wesentlich modificirt, oft sogar ganz behindert wird (WINOGRADSKY, Chz. 23, R. 215 und Z. 50, 695; STUTZER, C. 1901, 588 und 963; STOKLASA und VITEK, C. 1901, 1110 und Z. ang. 1901, 1029; MAASSEN, C. 1901 b, 820; KAYSER, C. 1902 b, 1223; GERLACH und VOGEL, C. 1903, 244); unter Umständen können sogar Denitrification und Nitrification neben einander hergehen (ROLANTS, Bioch. 1, 286), z. B. bei gleichzeitigem reichlichen Vorhandensein von Stickstoffverbindungen und Kohlenhydraten, welche letzteren das Gedeihen der nitrificirenden Mikroben oft erheblich fördern, oft sogar bedingen sollen (GOLDING, Chz. 23, 570; GERLACH und VOGEL, C. 1903 b, 679).

Sonstige Spaltpilz-Gährungen. Ausser den schon erwähnten Spaltpilz-Gährungen sind noch eine grosse Anzahl anderer bekannt, jedoch nur oberflächlich untersucht; einige von ihnen verlaufen nur bei niedrigen oder mittleren Temperaturen, andere auch bei höheren, die nach MAXWELL sogar 82° erreichen können (D. Z. 22, 59); bei vielen soll auch der Rohrzucker un-

mittelbar, d. h. ohne vorherige Inversion, vergohren werden, was an sich keineswegs unmöglich, aber auch noch in keinem einzigen Falle einwandsfrei bewiesen ist.

Der Bacillus orthobutylicus liefert als charakterisches Product normalen Butylalkohol (Grimbert, Chz. 17, R. 169); der Bac. amylocymicus giebt Amylalkohol, Alkohol, Essigsäure, Buttersäure, Ameisensäure und Wasserstoff (Perdrix, Chz. 15, R. 254), der Amylobacter aethylicus Alkohol, Aldehyd, und d-Milchsäure (Duclaux, C. 96, 122), der Amylobacter butylicus viel Butylalkohol, neben Alkohol, Propylalkohol, Essigsäure, Buttersäure, und Gasen (Duclaux, a. a. O.), der Bac. tartricus Essigsäure, Bernsteinsäure, und Gase (Grimbert, J. ph. VI, 7, 97), der Bac. aromaticus viel Milchsäure, neben ziemlich viel Alkohol, Essigsäure, und Gasen (Bennet, Am. 18, 157), der Bac. mesentericus l-Glycerose und viel Gase (Péré, C. 96 b, 711), der Bac. thermophilus, der in vielen Abarten auftritt und noch 40procentige Lösungen vergährt, Milchsäure, Fettsäuren und Gase (Laxa, Z. B. 22, 379; Oprescu, C. 98 b, 929), der Bac. aethaceticus Alkohol, Essigsäure, und Ameisensäure (Frankland, C. 93, 217), der Bac. aethacetosuccinicus auch noch Bernsteinsäure (Frankland, N. 65, 82 und 213), der Bacillus des malignen Oedems Ameisensäure, Milchsäure, und Buttersäure (Kerry und Fränkel, M. 12, 350), der Pneumoniecoccus Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Alkohol, Kohlensäure, und Wasserstoff (Brieger, H. 8, 306; Frankland und Frew, N. 63, 136), und in einer anderen Varietät auch noch l-Milchsäure (Grimbert, C. r. 121, 698) u. s. f. Grosse Mengen Gase erzeugen besonders Bac. corticalis (Haenlein, D. 275, 209), Bac. lactis aërogenes (Emmerling, B. 32, 1916), Bac. carotovorus (Jones, C. 1901, 588), der Mannit-Bacillus (Gayon und Dubourg, Chz. 25, R. 348), sowie Bac. aromaticus, Bac. gasoformans, Bac. mesentericus vulgaris, und Bac. coli communis (Pammel, Chz. 21, R. 5); die Gase der vier letztgenannten Mikroben enthalten nach Pammel 77,2, 56,5, 37,0 und 60,9 Proc. Wasserstoff, nebst 22,6, 43,5, 62,7 und 32,9 Proc. Kohlensäure, und auch in den übrigen Fällen sind Wasserstoff und Kohlensäure die wesentlichen Bestandtheile der Gase, und nur selten treten noch andere auf, z. B. bei Bac. enteritis sporogenes viel Methan (Klein, Chz. 20, R. 17). Sehr merkwürdig sind einige von Teixeira-Mendès (Bl. Ass. 3, 50 und 74; N. Z. 14, 218) in trüben Filter-Absüsswässern aufgefundene, leider nicht genau beschriebene Spaltpilze: der erste ist facultativ aërob, und liefert

in neutraler Lösung bei 40 bis 45° C., 25 Proc. Alkohol, 25 Proc. Kohlensäure, 30 Proc. Essigsäure, eine Spur Propionsäure, und 20 Proc. Bernsteinsäure; der zweite ist aërob, und giebt bei 38 bis 40° C. 11 Proc. Essigsäure, 1 Proc. Ameisensäure, 9 Proc. Alkohol, und 17 Proc. Bernsteinsäure; der dritte ist aërob, gedeiht nur in neutraler Lösung, am besten bei 41 bis 43° C., und vermag Rohrzucker nicht zu invertiren, wohl aber invertirten zu vergähren; der vierte zeichnet sich dadurch aus, dass er den Rohrzucker direct, und zwar noch in 40- bis 45procentiger Lösung vergährt; der fünfte endlich ist facultativ aërob, hat sein Optimum bei 35 bis 38° in neutraler Lösung, und liefert aus 100 Theilen Zucker 18,7 Proc. Alkohol, 16,8 Proc. Ameisensäure, 21,9 Proc. Essigsäure, 18,1 Proc. Kohlensäure, und nicht weniger als 24,5 Proc. Bernsteinsäure, so dass man hier mit Recht von einer Bernsteinsäure-Gährung sprechen könnte.

Einen eigenthümlichen Spaltpilz beschrieb Ladureau (A. a. 11, 404; Z. 35, 126); dieser invertirt Zuckerlösungen, die dabei klar und glanzhell bleiben, sehr rasch, vermag sie aber nicht zu vergähren. Es zeigte z. B. eine 90° polarisirende Rohrzuckerlösung, nach 1, 10, und 30 Stunden, nur mehr + 87°, + 60°, und 0° Drehung, und nach fünf Tagen eine Rotation von — 39°, die sodann constant blieb. Lam (Chz. 21, 56) dürfte gleichfalls diesen Spaltpilz in Händen gehabt haben.

Zu den Farbstoffe-absondernden Bacterien scheinen die zuerst von van Dyk und van Beek (Z. 49, 367) sowie von Payen (Z. 2, 19), später von Manfredi und Boccardi (C. 88, 553; 89b, 463) beobachteten Organismen zu gehören, die weissen, festen, feucht gewordenen Zucker unter Bildung gelbroth bis tiefroth gefärbter Höhlungen, Rinnen und Streifen anfressen, und von Payen als Glycyphyla erythrospora und Glyc. elaeospora bezeichnet wurden. — Micrococcus prodigiosus vergährt nach Woolley (Chz. 23, R. 259) Rohrzucker sehr leicht, ebenso nach Boekhout und de Vries auch Bac. fuchsinus (Chz. 22, R. 216); die übrigen von Woolley beschriebenen Mikroben greifen aber Saccharose nicht an, desgleichen Staphylococcus pyogenes aureus (Emmerling, B. 29, 2726).

Von den Leuchtbacterien vergähren Photobacterium Fischeri, balticum, indicum, und luminosum auch Rohrzucker, jedoch nur langsam und unvollständig, da bald Säure entsteht, die ihr weiteres Wachsthum hemmt (Beyerinck, C. 91, 225; 91b, 255); Ph. Pflügeri, phosphorescens, und javanense vergähren dagegen Rohr-

zucker nicht (EYKMAN, C. 93, 104), vermuthlich weil sie ihn nicht zu invertiren vermögen, denn bei Zusatz von Invertin tritt Vergährung ein (BEYERINCK, C. 89, 81).

6. Die Verbindungen des Zuckers.

a) Verbindungen mit Säuren, Aldehyden, Ketonen u. s. f.; Ester des Zuckers.

Saccharose-Tetranitrat, $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$, wird nach SCHÖNBEIN (P. I, 70, 167), SOBRERO (C. r. 24, 247), und KNOP (J. pr. I, 56, 334), durch allmähliches Eintragen von Zuckerpulver in ein erkaltetes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhalten, und scheidet sich als weisse, teigartige, in der Kälte trotz ihrer Sprödigkeit knetbare, und zu prächtig seidenglänzenden Fäden ausziehbare Masse ab; sie schmilzt bei 20°, ist beim Erwärmen sehr explosiv, weshalb man sie unter dem Namen „Vixorit" als Sprengmittel vorgeschlagen hat, und löst sich nicht in Wasser (mit dem sie beim Kochen zerfällt), wohl aber in fetten Oelen, Alkohol, und Aether. Durch Verdunsten einer bei 0° bereiteten ätherischen Lösung gewinnt man sie in kleinen nadelförmigen Krystallen, die sich an feuchter Luft zersetzen; fügt man zur alkoholischen Lösung Ammoniumsulfit, so entweichen Stickstoff und andere Gase, während die Ammoniumsalze mehrerer nicht näher bekannter Säuren entstehen.

Saccharose-Octonitrat, $C_{12}H_{14}(NO_2)_8O_{11}$. Diese Verbindung stellt man nach ELLIOT (Am. 4, 147; Z. 32, 890) dar, indem man in ein Gemenge von 50 g Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,84 und 25 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,53 bei 15° C. 25 g feinsten Zuckerstaub 15 Minuten lang einrührt, die klebrige seidenglänzende Masse mit Wasser ausknetet, bis sie säurefrei ist, und sie sorgfältig bei gewöhnlicher Temperatur trocknet; in kaltem und heissem Wasser, sowie in absolutem Alkohol ist sie leicht, in Alkohol von 80 Proc. schwer, in Alkohol von 50 Proc. gar nicht löslich, wird bei 30° wachsweich, und zersetzt sich explosionsartig beim Erwärmen. Schwefelammonium reducirt sie unter Regenerirung von Rohrzucker.

WILL und LENZE (B. 31, 68) erhielten beim Nitriren nach ihrer Methode das Octonitrat in Gruppen kleiner Kügelchen krystallinischen Aussehens vom Smp. 28 bis 29°; es zersetzt sich bei 135°, verliert nach dreitägigem Aufbewahren bei 50° schon 11 Proc.

seines Gewichtes, zeigt $\alpha_D^{20} = +52,3^0$ (in Alkohol, für $c = 3,4$), und reducirt FEHLING'sche Lösung.

Arsenigsäure-Verbindung, $C_{12}H_{22}O_{11} . As_2O_3$. Diese Verbindung entsteht nach MAUMENÉ beim langsamen Verdunsten einer Lösung, die je 1 Mol. Rohrzucker und Arsenigsäureanhydrid enthält.

Borsäure-Verbindung. Nach DUBRUNFAUT soll sich Rohrzucker mit Borsäure verbinden, und auch ROHKRÄMER hat ein derartiges Condensationsproduct beschrieben, das aber MARPMANN (C. 90, 1071) als ein blosses Gemenge erkannte; KLEIN (C. r. 99, 144) und JEHN (A. ph. 25, 250; 26, 495) konnten keinerlei Reaction zwischen Borsäure und Rohrzucker nachweisen. Setzt man nach DONATH (Chz. 17, 1826) zu einigen Cubikcentimetern kalter dreiprocentiger Boraxlösung, der man etwas alkoholisches Phenolphtaleïn zugefügt hat, einen Tropfen gesättigter Zuckerlösung, so tritt Entfärbung ein, beim Erhitzen aber wird die Flüssigkeit wieder roth, und man kann dies durch abwechselndes Abkühlen und Anwärmen beliebig oft wiederholen; mit freier Borsäure findet jedoch diese Reaction (die übrigens auch viele andere Zuckerarten geben) nicht statt, und dies spricht gleichfalls gegen DUBRUNFAUT's Angaben. Die von Letzteren abweichenden Befunde anderer Forscher mögen jedoch immerhin, wenigstens in einzelnen Fällen, auch darauf beruhen, dass die Verbindungen der Zuckerarten mit Borsäure sämmtlich in wässeriger, und besonders in saurer Lösung, ungemein leicht wieder hydrolytisch gespalten werden.

Ob die von OSTWALD zur Erklärung der Herabsetzung des Inversionsvermögens der Salzsäure durch Borsäure nach LÖWENTHAL und LENSSEN (J. pr. I, 85, 321) angenommene „Beeinflussung" des Rohrzuckers durch Borsäure etwa auf einer Verbindung beider Substanzen beruht, ist nicht untersucht.

Saccharose-Monacetat, $C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$, entsteht durch Erhitzen von einem Theile Zucker mit 0,5 Theilen Essigsäureanhydrid, und Fällen der Lösung mit Aether, als weisse amorphe, in Wasser und Alkohol lösliche Masse (SCHÜTZENBERGER und NAUDIN, Bl. I, 12, 206).

Saccharose-Tetracetat, $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$, erhält man als Nebenproduct bei der Darstellung des Monacetates; beim Fällen des letzteren verbleibt es in der Lösung, da es sich auch in Aether auflöst.

Saccharose-Hexacetat, $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_6O_{11}$. Die von

HERZFELD (N. Z. 3, 155) unter diesem Namen beschriebene Verbindung scheint nur ein unreines Octacetat gewesen zu sein; MAUMENÉ erwähnt ebenfalls ein Hexacetat, macht jedoch keinerlei nähere Angaben darüber.

Saccharose-Heptacetat, $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_7O_{11}$, bildet sich als gummiartige, weisse, in Aether unlösliche Masse, beim Erwärmen von Zucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, Bl. I, 12, 204; C. r. 61, 485).

Saccharose-Octacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, den vollständig acetylirten Rohrzucker, stellten zuerst HERZFELD (B. 13, 267) und DEMOLE (C. r. 89, 481) in unreinem, amorphem, später HERZFELD (Z. 37, 422) in reinem krystallisirtem Zustande dar. Kocht man einen Theil Zucker mit vier Theilen Essigsäureanhydrid und zwei Theilen wasserfreiem Natriumacetat, oder erhitzt man feines Zuckerpulver mehrere Tage mit wasserfreiem Chloracetyl, lässt das Reactionsproduct unter öfterem Rühren und Auswaschen mehrere Tage im Wasser stehen, und krystallisirt schliesslich nochmals aus Alkohol von 96 Proc. um, so erhält man das Octacetat in strahlenförmigen Gruppen feiner weisser Nadeln vom Smp. 67°; es schmeckt bitter, hat bei 16° das specifische Gewicht 1,27, zeigt Rechtsdrehung (etwa $\alpha_D = +38{,}36^0$), ist in Wasser fast unlöslich, löst sich in Aether und Alkohol von 96 Proc. (bei 8° in 160, bei 10° in 115 Theilen), wirkt nicht reducirend, und regenerirt beim Verseifen Rohrzucker. Bei Anwendung von $^1/_{20}$-n-Schwefelsäure ist nach KOENIGS und KNORR (B. 34, 437) die Verseifung innerhalb fünf Stunden noch unvollständig, während nach sieben Stunden schon Zersetzung des Zuckers begonnen hat; lässt man aber eine Lösung von 0,1655 g Octacetat in 50 ccm reinem Methylalkohol mit 50 ccm $^1/_{10}$-n-Natron über Nacht stehen, so findet vollständige und glatte Verseifung statt. Zahlenangaben über die Verseifungs-Geschwindigkeit, die zwischen jenen der Octacetate von Lactose und Maltose steht, machte KREMANN (M. 23, 479).

Beim Acetyliren von Rohrzucker mit Essigsäureanhydrid und etwas concentrirter Schwefelsäure erhält man nur Glykose-Pentacetat (SKRAUP, B. 32, 2413); auch bei Zugabe von Chlorzink, selbst nur von $^1/_{300}$ Proc., entstehen nach TANRET (C. r. 120, 194) stets Acetate der Glykose und Fruktose als Nebenproducte, und die glatte Verseifung des Octacetates gelingt dann nicht mehr.

Acetochlor-Saccharose erwähnt SKRAUP (M. 22, 384), giebt jedoch keine weitere Beschreibung.

Saccharose-Pentabenzoat, $C_{12}H_{17}(C_7H_5O)_5O_{11}$, erhielt Kueny (H. 14, 330) durch Behandeln zehnprocentiger Rohrzuckerlösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge als krystallinisches, in Alkohol lösliches Pulver vom Smp. 106°.

Saccharose-Hexabenzoat, $C_{12}H_{16}(C_7H_5O)_6O_{11}$, entsteht nach Baumann (B. 19, 3220) beim Schütteln einer mit 210 ccm zehnprocentiger Natronlauge versetzten Lösung von 5 g Rohrzucker in 15 g Wasser mit 30 ccm Benzoylchlorid, und bildet weisse, in Alkohol lösliche Krystalle. Skraup (M. 10, 398) fand den Schmelzpunkt der amorphen Verbindung bei 109°.

Saccharose-Heptabenzoat, $C_{12}H_{16}(C_7H_5O)_7O_{11}$, beobachtete Panormoff (C. 91 b, 853) als amorphe weisse Masse vom Smp. 98°, gelegentlich seiner vergeblichen Versuche, ein Octobenzoat darzustellen.

Octomethyl-Saccharose (?) gewannen Purdie und Irvine (Pr. S. 19, 192) durch Behandlung von Rohrzucker mit Jodmethyl und Silberoxyd, als neutrales, nicht reducirendes Oel, das durch Salzsäure in die Tetramethyl-Verbindungen der Glykose und Fruktose zerlegt wird.

Saccharose-Weinsäure und Saccharose-Oxalsäure sollen nach Stolle (Z. 49, 941) bei der gleichzeitigen Einwirkung der betreffenden freien Säuren und der äquivalenten Mengen ihrer neutralen Alkalisalze auf Rohrzucker entstehen; bisher sind aber diese Verbindungen nicht isolirt.

Saccharose-Formaldehyd, $C_{12}H_{21}O_{10}.CH_2O$ (?), wollen Oppermann und Göhde (Chz. 22, 675) durch Eindampfen einer Lösung von Rohrzucker und Formaldehyd oder Trioxymethylen unterhalb 50° erhalten haben; es ist ein Syrup, der in Gegenwart von Alkalichlòriden, Alkali-Bitartraten, u. s. f., im Vacuum zur Trockne verdampft werden kann, für sich erwärmt aber schon bei 60° unter Abgabe von Formaldehyd-Dämpfen zerfällt.

Durch Zusammenschmelzen von Rohrzucker und Trioxymethylen erhält man nach Lobry de Bruyn und van Ekenstein nur Derivate der Glykose und Fruktose (R. 22, 159).

Saccharose-Propionaldehyd, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_3H_6O$. Diese Verbindung gewann Schiff (A. 244, 19) durch Versetzen einer Lösung von Zucker in Essigsäure von 97 bis 98 Proc. mit einigen Tropfen Propionaldehyd, als farblose, gummöse, hygroskopische Masse, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Eisessig, und gar nicht in absolutem Alkohol und Aether löste. Auf die nämliche Weise entstehen die sehr ähnlichen Verbindungen:

Saccharose-Valeraldehyd, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_5H_{10}O$
Saccharose-Butylaldehyd, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_4H_8O$
Saccharose-Anisaldehyd, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_8H_8O_2$
Saccharose-Zimmtaldehyd, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_9H_8O$
Saccharose-Oenanthol, $C_{12}H_{22}C_{11}.C_7H_{14}O$
Saccharose-Aceton, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_3H_6O$
Saccharose-Furol, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_5H_4O_2$
Saccharose-Campher, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_{10}H_{16}O$.

b) Verbindungen mit Basen; Doppelsalze.

Saccharose-Ureïd. Ein Gemisch von je einem Molecül der feingepulverten Componenten schmilzt schon bei 70° zusammen, wird aber bei 100° allmählich wieder fest; ob hierbei eine Verbindung entsteht, bleibt jedoch vorerst fraglich (HERZFELD, D. Z. 22, 875).

Saccharose-Lecithin soll nach BING völlig der Glykose-Verbindung gleichen (s. diese).

Alkali-Saccharate. Durch Fällen einer alkoholischen Zuckerlösung mit concentrirter Kali- oder Natron-Lauge erhält man die Verbindungen $C_{12}H_{21}KO_{11}$ und $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ (ROLLO, A. ch. II, 25, 48; PÉLIGOT, A. 30, 71; SOUBEYRAN, J. ph. III, 1, 649; BRENDEKE, A. ph. II, 29, 71; PFEIFFER und TOLLENS, A. 210, 297); nach DUBRUNFAUT entstehen sie auch beim Vermischen wässeriger concentrirter Lösungen ihrer Bestandtheile, und nach GUNNING (N. Z. 21, 338) tritt schon beim Eindampfen wässerigen Kaliumcarbonates mit Zucker eine ziemlich energische Umsetzung unter Bildung von Kaliumsaccharat ein. Versetzt man zuckerarme alkoholische Lösungen mit concentirter Kali- oder Natronlauge, so bildet sich nach 24stündigem Stehen an den Gefässwänden ein krystallinischer Anflug, dessen Zusammensetzung die oben angeführte sein soll, während MAUMENÉ auch noch eine Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} + 3KOH$ beobachtet haben will. In frisch gefälltem Zustande sind die Alkalisaccharate gelatinöse, nicht süsse, in Wasser, Zuckerwasser und Weingeist, sehr lösliche, in starkem Alkohol unlösliche Massen, die beim Erwärmen trocken und zerreiblich werden, und sich bei 97° unter Bräunung zersetzen. Ihre wässerigen Lösungen, die für viele Körper, z. B. zahlreiche Metalloxyde, ein erhebliches Lösungsvermögen besitzen, werden durch Kohlensäure in Zucker und Alkalicarbonat zerlegt; leitet man in eine siedende, fein gepulvertes Strontiumsulfat ent-

haltende Kaliumsaccharat - Lösung Kohlensäure ein, so findet Umsetzung zu Kaliumsulfat, Strontiumcarbonat, und Zucker statt (WACKENRODER, B. 18, R. 38). Auch der elektrische Strom zersetzt das Kaliumsaccharat in seine Bestandtheile (DESPEISSIS, N. Z. 13, 81).

Während die Alkaliverbindungen des Glycerins, des Mannits, u. s. f., durch starkes Verdünnen ihrer Lösungen dissociirt werden, wobei sich die Basen in ihre Hydroxyde verwandeln (BERTHELOT und FORCRAND, C. r. 103, 596; 104, 116; 114, 226), zeigen die Alkali-Saccharate auch in verdünnten Lösungen grosse Beständigkeit (DUBRUNFAUT; GUNNING, Ö. 7, 336; THOMSEN, B. 14, 1647; PFEIFFER und TOLLENS, Z. 31, 841), auf die auch schon ihre hohe Bildungswärme hinweist; versetzt man z. B. 100 ccm 50 procentiger Zuckerlösung bei 20° C. mit 50 ccm Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,4, so steigt die Temperatur auf 38° C., und nach MADSEN (Z. Ph. 36, 290) beträgt die Wärmetönung der Reaction

$$C_{12}H_{22}O_{11} + NaOH = H_2O + C_{12}H_{21}NaO_{11}$$

3302 cal. Auf die aus dieser Umsetzung gefolgerte „saure Natur" des Rohrzuckers, auf die Berechnung der Dissociations-Constante, sowie auf die sonstigen Folgerungen von MADSEN (a. a. O.), COHEN (Z. Ph. 37, 69), und KULLGREN (Z. Ph. 37, 613; 41, 413 und 421) ist schon weiter oben eingegangen worden. Ebenso wurde erwähnt, dass die elektrische Leitfähigkeit auch verdünnter Lösungen von Alkali auf Zusatz von Zucker stark und rasch abnimmt (MARTIN und MASSON, Z. Ph. 40, 509); für einprocentige Kaliumcarbonat-Lösungen sinkt sie z. B. auf Zusatz von 10 Proc. Zucker um 50 Proc. (HÜBL, Z. Ph. 33, 248).

Die Frage, ob der Zucker, in Gegenwart einer genügenden Menge Natronlauge, auch in verdünnter Lösung vollständig in Natriumsaccharat übergeführt werde, hat schon DUBRUNFAUT bejahend beantwortet, da er das Drehungsvermögen bei Zusatz von einem Molecül Aetznatron auf ein Molecül Zucker einen Grenzwerth erreichen sah; er schloss hieraus zugleich, dass an Natrium reichere Verbindungen nicht gebildet werden. Spätere Forscher haben die Richtigkeit dieser Anschauungen bestätigt; für Lösungen mit q Proc. Wasser, die je ein Molecül Zucker und Aetznatron enthalten, fand THOMSEN (a. a. O.) als Formel für die Drehung

$$\alpha_D = +56{,}84 + 0{,}011\,359\ q + 0{,}000\,399\,44\ q^2,$$

woraus sich für $q = 0$, also für trockenes Natriumsaccharat, α_D

$= +56{,}84^0$ ergiebt; dieser Werth wird auch bei grossem Ueberschusse an Aetznatron nicht überschritten.

Mit den Kaliumsalzen zahlreicher organischer Säuren, z. B. der Ameisen-, Essig-, Wein-, Aepfel-, Bernstein-, Glutamin-, und Asparaginsäure, bildet das Zuckerkalium nach GUNNING (N. Z. 21, 338) zähflüssige, syrupöse, in Wasser, Alkohol und Methylalkohol sehr lösliche Verbindungen von grosser Beständigkeit, deren Bedeutung für die Melassenbildung schon weiter oben erwähnt wurde; bei der Dialyse werden sie theilweise zerlegt (LIPPMANN, Chz. 12, R. 121; WULFF, Z. 38, 226).

Ob eine Verbindung zwischen Rohrzucker und Ammoniak besteht, ist ungewiss, obwohl nach BERZELIUS 171 Theile Zucker in der Kälte 44,46 Theile Ammoniak aufnehmen, was etwa einer Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} + 5\ NH_3$ entspräche; nach WILCOX (C. 1902 b, 1035) deuten vielleicht die optischen Verhältnisse auf die Existenz lockerer Verbindungen mit Ammoniak und Aminen, da aber Rohrzucker mit Phenylhydrazin nicht reagirt (FISCHER, B. 17, 579), so ist eine directe Anlagerung von Ammoniak jedenfalls nicht wahrscheinlich.

Mit den Halogenverbindungen der Alkalimetalle bildet der Zucker eine Reihe von Doppelsalzen. Die Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} . NaCl + 2\ H_2O$ wurde von PÉLIGOT (A. 30, 71) beschrieben, konnte aber dann lange Zeit hindurch von Niemandem wieder erhalten werden, so dass verschiedene Forscher, z. B. MICHAELIS (Z. 5, 221) und WEILER (Z. 9, 226), ihre Existenz überhaupt in Abrede stellten; erst MAUMENÉ (Bl. II, 15, 1) erhielt sie durch Verdunsten einer kalten Lösung von 15 Theilen Chlornatrium und 85 Theilen Zucker über Schwefelsäure aufs Neue, und zwar in Gestalt grosser, farbloser, orthorhombischer Krystalle, die bei 15° das specifische Gewicht 1,574 zeigten, bei 147° unter Wasserabgabe in eine Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2 . NaCl$ übergingen (?), und bei 180° in Caramelin und Chlornatrium zerfielen. Wendet man andere als die von MAUMENÉ angegebenen Mengenverhältnisse an, so entstehen nach DUBRUNFAUT Mischkrystalle, die bald vorwiegend Zucker, bald Kochsalz enthalten, und von vereinzelten Krystallen reinen Zuckers und Chlornatriums durchsetzt sind; letzteres scheidet sich dabei, wie auch RETGERS (Z. Ph. 9, 300) bestätigte, in seiner normalen Krystallgestalt ab. Durch Verdunsten einer Lösung von Zucker und viel überschüssigem Kochsalz gewann GILL (N. 23, 300; Z. 21, 293) eine Verbindung $2(C_{12}H_{22}O_{11}) . 3\ NaCl + 4\ H_2O$ in kleinen, durchsichtigen, sehr harten Krystallen.

Das Doppelsalz $C_{12}H_{26}O_{11}.KCl + 2H_2O$ stellten zuerst DUBRUNFAUT und MÉHAY dar; VIVIEN erklärte es für ein Gemenge, MAUMENÉ (Bl. II, 19, 289) und VIOLETTE (C. r. 76, 485; Z. 23, 345) bestätigen aber die Angaben DUBRUNFAUT's. Nach Ersterem bildet die Verbindung rhombische, nach Letzterem monokline, mit denen des Rohrzuckers isomorphe Krystalle, die gut entwickelt, klar, durchsichtig, und nicht zerfliesslich sind.

Mit Jodnatrium der Verdunstung überlassen, scheidet der Zucker, welches immer auch die Mengenverhältnisse sind, stets die nämliche Verbindung $2(C_{12}H_{22}O_{11}).3NaJ + 3H_2O$ in grossen, monoklinen, farblosen Krystallen aus. Mit Bromnatrium erhält man kleine weisse Nadeln von $2(C_{12}H_{22}O_{11}).2NaBr + 3H_2O$; mit Bromkalium, Jodkalium, den Lithium-, und den Ammoniumsalzen, entstehen keine festen Verbindungen, sondern theils zähflüssige, in hohem Grade zur Uebersättigung neigende Syrupe, theils Krystalle von wechselnder Zusammensetzung (GILL, a. a. O.).

Ebensolche Krystalle erhält man nach DUBRUNFAUT beim Verdunsten mit Kalium-, oder Natriumnitrat versetzter Zuckerlösungen; sowohl diese Verbindungen, als auch die sämmtlichen wohl definirten Doppelsalze mit Chlorkalium und Chlornatrium, sollen durch Dialyse fast völlig in ihre Bestandtheile zerlegt werden.

Baryum-Saccharate. Beim Kochen einer Lösung von Zucker (ein Theil in zwei Theilen Wasser) mit einer solchen von Barythydrat (ein Theil in drei Theilen Wasser) erhielten SOUBEYRAN (J. ph. III, 1, 469) und PÉLIGOT (A. ch. II, 67, 125) ein unlösliches Saccharat, dessen Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.BaO$, die STEIN (A. 30, 82) in $C_{12}H_{20}BaO_{11}$ umwandeln wollte, SOUBEYRAN (J. pr. I, 26, 498), DUBRUNFAUT und LEPLAY (C. r. 32, 498), sowie STROMEYER (A. ph. III, 25, 229; Z. 37, 945) als richtig bestätigten. Durch Aufkochen einer Mischung von 500 g sechsprocentiger Zuckerlösung, und 100 g 20 procentiger Barythydratlösung, und Erkalten unter Luftabschluss, stellte Letzterer die Verbindung in Gestalt kleiner weisser Krystallwarzen her; PÉLIGOT hatte sie in weissen glänzenden Schuppen, sowie, beim Erhitzen von Zuckerlösung mit Barytlauge im Einschlussrohre auf 170°, in prachtvollen Krystallnadeln erhalten. Nach DUBRUNFAUT und LEPLAY (Bl. Ass. 2, 243) gewinnt man Baryumsaccharat ferner durch Einwirkung von Schwefelbaryum auf Zucker, gemäss der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 2BaS + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.BaO + Ba(SH)_2,$$

oder zweckmässiger durch Einwirkung von Schwefelbaryum und Aetznatron, gemäss der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + BaS + NaOH = C_{12}H_{22}O_{11}.BaO + NaSH;$$

ebenso kann man auch Natriumsaccharat und Schwefelbaryum zur Umsetzung bringen:

$$C_{12}H_{21}NaO_{11} + BaS + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.BaO + NaSH\ (?)$$

(ROMIGUIÈRES, S. ind. 26, 682), ferner Zucker und Baryumhydroxysulfid (LANGEN, Ö. 25, 822 und 829):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,Ba{<}^{OH}_{SH} = C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,BaO + Ba(SH)_2 + H_2O,$$

oder

$$C_{12}H_{22}O_{11} + Ba{<}^{OH}_{SH} + KOH = C_{12}H_{22}O_{11}.BaO + KHS + H_2O,$$

sowie Zucker und Baryumaluminat (LANGEN, D. Z. 23, 305):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + BaAl_2O_4 = C_{12}H_{22}O_{11}.BaO + Al_2O_3,$$

oder

$$2\,C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,BaO.Al_2O_3 = 2\,C_{12}H_{22}O_{11}.BaO + 2\,Al_2O_3.$$

Endlich lässt sich auch eine von LEPLAY (D. 186, 40) und von LEBAUDY (N. Z. 13, 39) zur Darstellung des Calcium- bezw. Strontium-Saccharates angegebene Reaction (s. unten) zu jener des Baryum-Saccharates benutzen (ZSCHEYE und MANN, N. Z. 30, 162):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + BaCl_2 + 2\,NaOH = H_2O + 2\,NaCl + C_{12}H_{22}O_{11}.BaO.$$

Auch beim Vermischen alkoholischer und methylalkoholischer Zucker- und Barythydrat-Lösungen scheidet sich Baryumsaccharat aus, und zwar leichter und vollständiger, wenn man Baryumhydroxyd, als wenn man Aetzbaryt anwendet (STUTZER und SOSTMANN, Z. 34, 85; PÉLIGOT).

Das Baryumsaccharat ist frei von Krystallwasser, reagirt stark alkalisch und zieht begierig Kohlensäure an, besitzt einen ätzenden Geschmack, ist bei 150 bis 170°, nach MAUMENÉ sogar noch bei 200° vollkommen beständig, löst sich bei 15° in 47,6, bei 100° in 43,4 Theilen Wasser, und leicht in Zuckerwasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Methylalkohol, und fast unlöslich in barythaltigem Wasser (DUBRUNFAUT); durch den elektrischen Strom wird es nur langsam und schwierig zerlegt (SCHEERMESSER, Z. 49, 409); nach Versuchen, die FRERICHS (Z. 9, 227) an Hunden vornahm, ist es für diese nicht giftig. Beim Erwärmen entstehen Essigsäure und viel Milchsäure, bei der trockenen Destillation als

Hauptproducte Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Aceton, und Furanderivate (MAUMENÉ).

Durch Kohlensäure lässt sich das Baryumsaccharat nur schwer vollständig zerlegen, und es bleiben schliesslich noch 2 bis 3 Proc. Baryt in Lösung; zur Entfernung dieses Restes empfahlen DUBRUNFAUT und später WACKENRODER (N. Z. 16, 317), etwa zehn Minuten mit fein gepulvertem Gyps, oder mit den Sulfaten des Ammoniums, Magnesiums, und Aluminiums zu kochen; man erhält hierbei Baryumsulfat und die Hydroxyde der Basen, bezw. freies Ammoniak, während beim Kochen mit Kaliumsulfat Kaliumsaccharat gebildet werden soll (WACKENRODER, B. 18, R. 38; Z. 36, 819; LANGEN, Ö. 25, 829). Nach DSCHENFZIG lässt sich eine völlige Abscheidung des Baryums auch erreichen, wenn man die Suspension des Saccharates zunächst in der Kälte mit Kohlensäure behandelt, sodann 0,5 bis 3 Proc. des noch gelösten Barytes an Aetzkalk (als Pulver oder Kalkmilch) zusetzt, hierauf Kohlensäure einleitet, bis aller Kalk als Bicarbonat gelöst ist, und schliesslich (ohne Kohlensäure zuzuführen) aufkocht; KRONBERG vermuthet (D. Z. 13, 1512), dass das Bicarbonat die letzten Reste des Saccharates nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11}.BaO + CaH_2(CO_3)_2 = BaCO_3 + CaCO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

zerlege, also Gelegenheit zur Wechselzersetzung biete.

Die Fällung des Baryumsaccharates, die sonst auch in verdünnten Lösungen erfolgt, wird nach TANRET (C. r. 117, 50) verhindert, wenn auf drei Theile Zucker zwei Theile Synanthrin vorhanden sind.

Verdünnte wässerige Lösungen von Stärke, sowie alkoholhaltige von Dextrinen, werden durch Baryumsaccharatlösung vollständig gefällt, doch zeigen die Baryumverbindungen der Stärke und des Dextrins keine constante Zusammensetzung (LINTNER, Z. ang. 1889, 232).

Ein Baryumsaccharat $2(C_{12}H_{22}O_{11}).BaO$ soll nach BRENDEKE (A. ph. II, 29, 73) ebenfalls existiren, ist aber nicht näher untersucht; SOUBEYRAN erwähnt auch ein solches von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}.2BaO$ (C. r. 14, 648).

Strontium-Monosaccharat. Diese Verbindung, deren zufälliges Entstehen bei längerer Berührung von krystallisirtem Strontiumhydroxyd mit kalter Zuckerlösung zuerst von REICHARDT beobachtet, aber nicht richtig gedeutet wurde, erhält man nach SCHEIBLER (N. Z. 9, 83), wenn man eine Mischung concentrirter

Zuckerlösung und siedend gesättigter Strontianhydratlösung unter öfterem Umrühren langsam erkalten lässt; die Abscheidung wird erleichtert und beschleunigt, wenn man der Mischung gleich anfangs etwas fertiges Monosaccharat zusetzt, wobei dann, binnen 24 Stunden, 70 bis 75 Proc. des gelösten Zuckers als Monosaccharat ausfallen. Einer späteren Angabe SCHEIBLER's gemäss (N. Z. 10, 143) verfährt man am besten so, dass man in eine 70 bis 75° heisse 20- bis 25 procentige Zuckerlösung auf jedes Molecül Zucker ein Molecül krystallisirtes Strontianhydrat $Sr(OH)_2 + 8H_2O$ einrührt, und die Flüssigkeit gegen Kohlensäure geschützt erkalten lässt, wodurch eine stark übersättigte Lösung des Monosaccharates entsteht; bleibt diese ruhig stehen, oder wirft man einige Krystalle Strontianhydrat ein, so scheidet sich aus ihr wieder krystallisirtes Strontianhydrat ab; rührt man sie aber zeitweilig um, und fügt etwas Monosaccharat zu, so krystallisirt Strontium-Monosaccharat aus, wobei nach PAETOW (N. Z. 21, 254) schwache Erwärmung stattfindet. Auf kaltem Wege, durch allmähliches Einrühren fein gepulverten Strontianhydrates in kalte Zuckerlösung, lässt sich ebenfalls Strontium-Monosaccharat gewinnen.

Das reine Saccharat krystallisirt nach SCHEIBLER (N. Z. 9, 83 und 16, 2) in weissen, blumenkohlartigen Warzen oder in Aggregaten mikroskopisch kleiner, kugelartig geordneter Nadeln der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} . SrO + 5H_2O$, die leicht, besonders beim Umrühren und Schütteln, in ein feines weisses Pulver zerfallen; es bildet mit grösster Leichtigkeit stark übersättigte Lösungen, die sich, bei 55 bis 60° hergestellt, bis auf 17,5° abkühlen lassen, ohne irgend etwas auszuscheiden. SCHEIBLER (N. Z. 10, 229) stellte über den Gehalt und die specifischen Gewichte der wässerigen Lösungen folgende Tabelle (s. S. 1328) auf:

Anderthalb-basisches Strontium-Saccharat, $3(C_{12}H_{22}O_{11}) . 2SrO$, bildet sich nach SCHEIBLER (N. Z. 9, 83) beim langsamen Abkühlen feuchten Strontium-Bisaccharates (s. unten) ohne Wasserzusatz, neben Strontianhydrat; der Vorgang ist jedoch von der Temperatur und der Concentration abhängig, und je höher diese gehalten werden, desto mehr Strontian geht in die Verbindung über. Das anderthalb-basische Saccharat ist in Wasser leicht löslich, und beim längeren Stehen seiner concentrirten Lösung (von 25° BRIX) scheiden sich aus ihr die charakteristischen weissen, blumenkohlartigen Massen des Monosaccharates ab.

Temperatur in Graden C.	g $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$ im Liter	g $C_{12}H_{22}O_{11}$ im Liter	g SrO im Liter	g $Sr(OH)_2 + 8H_2O$ im Liter	Spec. Gewicht bei 17,5°	Entspr. Grade Brix
0	28,4	21,80	6,60	16,93	1,017 75	4,51
5	33,0	25,24	7,66	19,67	1,020 63	5,23
10	37,5	28,79	8,71	22,35	1,023 44	5,93
15	42,7	32,78	9,92	25,45	1,026 69	6,73
20	48,6	37,31	11,29	28,96	1,030 38	7,64
25	55,3	42,46	12,84	32,96	1,034 56	8,65
30	62,7	48,13	14,57	37,37	1,039 19	9,77
35	71,2	54,65	16,55	42,43	1,044 50	11,05
40	82,3	63,18	19,12	49,05	1,051 44	12,69
45	97,1	74,54	22,56	57,87	1,060 69	14,85
50	121,9	93,58	28,32	72,65	1,076 19	18,40
55	154,3	118,54	35,85	91,96	1,096 44	22,91
60	215,3	165,28	50,02	128,31	1,134 56	31,02

Strontium-Bisaccharat. Dieses Saccharat, dessen Entstehung schon Dubrunfaut und Leplay beobachtet hatten, und mit dessen technischer Gewinnung sich Fleischer seit 1870 mit Erfolg beschäftigte, stellt man nach Scheibler (N. Z. 6, 49; Z. 31, 867) am besten dar, indem man in kochende, etwa 15procentige Zuckerlösung krystallisirtes Strontianhydrat einträgt; sobald auf ein Molecül Zucker mehr als zwei Molecüle Strontian in Lösung gegangen sind, beginnt die Abscheidung des Saccharates, und wenn man etwas mehr als drei Molecüle eingetragen hat, und etwa acht bis zehn Minuten aufkocht, so wird diese eine beinahe quantitative. Das Bisaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,SrO$, bildet dichte, compact-krystallinische Massen, die beim Kochen als schwerer Sand zu Boden sinken, und sich von der alkalischen Mutterlauge mit Leichtigkeit trennen lassen. Das Bisaccharat ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser, — nach Sidersky (Bl. Ass. 3, 240) in 84 Theilen —, leicht löslich in heissem und auch kaltem Zuckerwasser (Scheibler, N. Z. 10, 143), leicht löslich in zehnprocentiger Salmiaklösung (Wolfmann, Z. 52, 587), und unlöslich in Alkohol, sowie in allen stark alkalischen Flüssigkeiten, weshalb man auch bei seiner Darstellung das dritte Molecül Strontian durch andere Basen, z. B. Kali oder Natron, ersetzen kann (Stuckenberg, N. Z. 12, 155). Suspendirt man es in heissem

Wasser und kühlt allmählich ab, oder lässt man es, mit kaltem Wasser etwa halb bedeckt, 30 bis 36 Stunden bei 6 bis 8° C. stehen, so zerfällt es langsam, etwa proportional der sinkenden Temperatur, und es bildet sich, neben freiem Strontiumhydroxyd, das auskrystallisirt, eine mit Strontiumhydroxyd gesättigte Zuckerlösung; als Zwischenproduct dieser Reaction, die bei höherer Temperatur oder kürzerer Zeitdauer weniger vollständig verläuft, tritt das anderthalb-basische Saccharat auf (Scheibler, N. Z. 6, 49 und 9, 83). Bei zwei bis drei Atmosphären Druck soll das Bisaccharat durch Wasser angeblich nicht zersetzt werden (Leplay, Bl. Ass. 2, 246); die elektrolytische Zersetzung vollzieht sich noch schwieriger als die der Baryumverbindung (Scheermesser, Z. 49, 409).

Strontium-Bisaccharat kann auch durch Kochen entsprechender Mischungen von Zuckerlösungen, Chlorstrontium, und Natron, oder von Natriumsaccharat und Chlorstrontium gewonnen werden (Lebaudy, N. Z. 13, 39); es scheidet sich ferner beim Erwärmen einer warm gesättigten Lösung des Strontium-Monosaccharates auf über 60° aus (Scheibler, N. Z. 10, 229), und scheint sich als körnig-krystallinisches Pulver auch abzusetzen, wenn man eine Strontianhydrat-haltige Zuckerlösung mit Alkohol von 86 bis 90 Proc. überschichtet oder vermischt (Stammer, Z. 12, 440). Nach Stutzer und Sostmann (Z. 34, 85) verbindet sich in alkoholischer Lösung Strontiumhydroxyd rascher und vollständiger mit Zucker als Aetzstrontian.

Durch Fällen des Bisaccharates unter Druck bei über 100° soll, proportional der Höhe der Temperatur, der Strontiangehalt der ausgeschiedenen Verbindung zunehmen, so dass sich deren Zusammensetzung jener eines Trisaccharates $C_{12}H_{22}O_{11} . 3 SrO$ nähert (Scheibler, N. Z. 6, 49); rein dargestellt ist aber eine solche Verbindung nicht. Nach Wolfmann (Z. 52, 587) liegen nur Gemenge von Bisaccharat und Strontianhydrat vor, wie sich solche u. a. auch abscheiden, wenn man die klare Abfalllauge der Strontian-Entzuckerungen auf 70° erwärmt oder unter Druck erhitzt; sie sind in zehnprocentiger Zucker- oder Salmiaklösung nur schwer löslich (wenn bei 0,7 Atm. Ueberdruck gefällt, sogar erst binnen 4 bezw. $2^1/_2$ Stunden), lösen sich aber leichter, wenn man etwas klare Abfalllauge hinzusetzt.

Die Strontiumsalze sind völlig ungiftig und physiologisch ohne hervorstechende Bedeutung (Laborde, Ö. 22, 634; Weiske, L. J. 23, 119); dies geht auch daraus hervor, dass sie den Kalk-

gehalt der Pflanzenasche theilweise zu ersetzen vermögen, ohne den Pflanzen irgendwie zu schaden (Hasselhoff, C. 94, 53; Weiske, Biol. 31, 421).

Calcium-Monosaccharat. Auf Grund der schon von Daniell und Cruikshank („Scherer's Allg. Journ. der Chemie" 1, 567 und 3, 389) gemachten Beobachtung, dass sich Zucker und Kalk zu wohl definirten Verbindungen zu vereinigen vermögen, versuchte es zuerst Péligot (C. r. 59, 980; Z. 10, 74), die hierbei entstehenden Körper in reinem Zustande abzuscheiden. Durch Fällen einer klaren, auf je 1 Mol. Zucker nicht ganz 1 Mol. Kalkhydrat enthaltenden Lösung mit Alkohol gewann er das einbasische Calciumsaccharat, $C_{11}H_{22}O_{11} . CaO + 2H_2O$, oder, bei 100 bis 110° getrocknet, $C_{12}H_{22}O_{11} . CaO$; Pelouze vermochte dieses nicht, oder wenigstens nicht von constanter Zusammensetzung wieder zu erhalten, und stellte deshalb seine Existenz in Abrede. Nach Benedikt dagegen (B. 6, 143; Z. 23, 417) scheidet es sich mit Leichtigkeit ab, wenn man eine Lösung von Zucker und überschüssigem Kalkhydrat mit Chlormagnesium fällt, das Magnesiumhydroxyd abfiltrirt, und dann Alkohol zufügt; es soll aber die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}CaO_{11} + H_2O$, oder getrocknet $C_{12}H_{20}CaO_{11}$ besitzen.

Nach Lippmann (Z. 31, 590; 33, 880) übt die Form, in der der Kalk zugeführt wird, einen bemerkenswerthen Einfluss auf die Entstehung des Monosaccharates. Werden verdünnte Zuckerlösungen mit Kalkmilch versetzt, so tritt die Lösung des Kalkes und die mit ihr verbundene Bildung des Saccharates am raschesten bei möglichst niedrigen Temperaturen (0 bis 15° C.) ein, weil bei diesen nach Dubrunfaut (C. r. 32, 498) und Lamy (S. ind. 11, 19) die Löslichkeit des Kalkes die grösste ist, sie zeigt sich aber, selbst bei fortgesetztem Rühren, erst nach 16 bis 18 Stunden vollständig beendet. Wendet man Aetzkalk in groben Stücken an, so löscht sich dieser unter starker Temperaturerhöhung, ohne die Saccharatbildung zu beeinflussen. Bringt man jedoch den Aetzkalk als feinstes, von gröberen Theilchen völlig freies Pulver mit einer Zuckerlösung in Berührung, und sorgt durch fortwährendes Umrühren für seine gleichmässige Vertheilung, so geht der Kalk bei jeder Temperatur unterhalb 70° unmittelbar, und fast ohne fühlbare Wärmeentwickelung in Lösung, und bildet momentan das einbasische Saccharat; bei mittlerer Concentration erfolgt diese Reaction desto rascher und vollständiger, je tiefer die Temperatur, und je reiner, frischer, und schärfer gebrannt der Aetzkalk ist,

aber auch in stark verdünnten Lösungen wird der Kalk vollständig an den Zucker gebunden, ein Löschen findet trotz des grossen Ueberschusses an Wasser nicht statt, und die Flüssigkeit erwärmt sich nur um wenige (vier bis fünf) Grade. Bei Anwendung genau molecularer Mengen Zucker und Kalk entsteht ausschliesslich einbasisches Saccharat, das mittelst starken Alkohols vollständig aus der Lösung ausgefällt werden kann, die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO + 2H_2O$ besitzt, und bei vorsichtigem Trocknen das Krystallwasser bei 100° verliert.

STROMEYER (A. ph. III, 25, 229; Z. 37, 953) konnte nach LIPPMANN's Angaben kein Calcium-Monosaccharat, und wie es scheint, überhaupt kein einheitliches Saccharat erhalten, dagegen gelang dies, als gemäss PÉLIGOT's Vorschrift die Zuckermenge auf $1^1/_2$ Mol. erhöht, im Uebrigen aber nach LIPPMANN gearbeitet wurde; das mit Alkohol gefällte, und bei 100 bis 110° getrocknete Saccharat entsprach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$, und eine besondere Versuchsreihe zeigte, dass BENEDIKT's Formel $C_{12}H_{20}CaO_{11}$ nicht zutreffend ist.

Das Calciumsaccharat bildet eine weisse, amorphe, in kaltem Wasser sehr lösliche, in starkem Alkohol unlösliche, in verdünntem Alkohol etwas lösliche Masse (DEGENER, Z. 32, 371), die sich bei 120° gelblich färbt, und bei 150° schon stark zersetzt; die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen, klärt sich wieder beim Erkalten, und zerfällt beim Kochen, gemäss der Gleichung

$$3C_{12}H_{22}O_{11}.CaO = C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO + 2C_{12}H_{22}O_{11},$$

in unlösliches Calcium-Trisaccharat (s. unten) und freien Zucker. Nach DUBRUNFAUT (1850) und HORSIN-DÉON (J. fabr. 13, 38) tritt aber dieser Vorgang nur ein, wenn die Zuckerkalklösung ziemlich verdünnt oder stark concentrirt ist, während bei mittlerer Dichte (18 bis 25° BRIX) das Trisaccharat gelöst bleibt. Hat man das Monosaccharat in nicht mehr als vier Gewichtstheilen Wasser gelöst, so entsteht beim Kochen eine feste Paste, und man kann das Gefäss umdrehen, ohne dass etwas herausfliesst; damit die Lösung bei 100° gerinne, müssen auf 28 Theile Calciumoxyd kommen:

Zucker:	171	201,5	232	262,5	293	323,5	354	384,5
Dichte:	1,071	1,065	1,060	1,055	1,050	1,047	1,046	1,045.

WEISBERG fand, dass Lösungen, die 10 bis 16 Proc. Zucker, und auf je 100 Theile 29 Theile Aetzkalk enthalten, beim Kochen eine starre, feste Gallerte geben, und dass die Gerinnungstempe-

ratur desto niedriger liegt, je mehr Kalk sich in Lösung befindet (Bl. Ass. 18, 290; Z. 51, 17); zehnprocentige Zuckerlösung, die nur 0,3 bis 0,4 Proc. Kalkhydrat enthält, scheidet beim Erhitzen überhaupt kein unlösliches Trisaccharat mehr ab (HERZFELD, Z. 49, 701).

Nach KROUPA (Z. 31, 954) ist das Monosaccharat gegen Wasser nur schwierig, nach SCHOLVIEN (N. Z. 12, 231) gar nicht dialysirbar. Seine Bildungswärme, gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{(gelöst)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{(fest)}}{Ca(OH_2)} = \underset{\text{(gelöst)}}{C_{12}H_{22}O_{11}.CaO} + H_2O,$$

berechnet sich bei 70° C. zu +7,2 Cal. (PETIT, C. r. 116, 823); HERZFELD (Z. 49, 701) fand beim Löschen von 1,23 g Aetzkalk mit 75 g zehnprocentiger Zuckerlösung von 18° die Wärmetönung +8,63 Cal., während sie beim Lösen von Kalkhydrat in Zuckerwasser undeutlich gering ausfiel. Fügt man nach PETIT (a. a. O.) der Monosaccharatlösung weitere Mengen gelösten Zuckers hinzu, so tritt Wärmeentwickelung ein, deren Maximum, das +3,1 Cal. beträgt, einer Verbindung

$$C_{12}H_{22}O_{11}.CaO + 3\,C_{12}H_{22}O_{11} \text{ oder } 4\,(C_{12}H_{22}O_{11}).CaO$$

entsprechen soll, die sich aber auf keine Weise aus der Lösung isoliren lässt, also rein hypothetisch bleibt.

Suspendirt man das Calcium-Monosaccharat in absolutem Alkohol, und leitet Salzsäuregas ein, so geht es zunächst ohne Inversion des Zuckers in Lösung, und sodann scheidet sich ein weisser, sehr hygroskopischer Niederschlag ab, der vermuthlich die Chlorcalcium-Verbindung eines Saccharose-Aethylesters ist, und, mit Silbersulfat zersetzt und mit Alkohol ausgezogen, einen süssen, nicht reducirenden Syrup ergiebt, dessen nähere Untersuchung aber noch aussteht (HERZFELD, Z. 36, 117).

Ueber die Constitution des Monosaccharates, sowie der Saccharate überhaupt, wird erst weiter unten im Zusammenhange berichtet werden.

Anderthalb-basisches Calcium-Saccharat, $(C_{12}H_{22}O_{11})_2 . 3\,CaO$, erhielten DANIELL, sowie BRENDEKE (a. a. O.) durch Lösen einer mit einem halben Theile Wasser befeuchteten Mischung von einem Theile Zucker und einem Theile Aetzkalk in Wasser, und Fällen mit Alkohol, SOUBEYRAN (A. 43, 229) durch Verdunsten einer wässerigen Lösung von 13 Theilen Zucker und zwei Theilen Aetzkalk in der Luftleere, PÉLIGOT (A. ch. III, 54, 384) durch Sättigen einer concentrirten Zuckerlösung mit Aetzkalk und

Fällen mit Alkohol, und STROMEYER (a. a. O.) durch Vermischen oder Ueberschichten einer Lösung von 30 g Rohrzucker und 4,9 g Aetzkalk in 470 g Wasser mit Alkohol. Die Verbindung, deren Individualität übrigens keineswegs sicher feststeht, bildet anfangs eine durchsichtige Gallerte, die bald zu einer hornartigen Masse eintrocknet, und beim Zerreiben ein weisses, in Wasser vollkommen lösliches Pulver giebt, das sich bei 100 bis 110° ohne merklichen Gewichtsverlust gelblich färbt.

Calcium-Bisaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$, entsteht nach BOIVIN und LOISEAU (C. r. 59, 1073) beim Fällen einer wässerigen Lösung von 12 Theilen Kalk und einem Theile Zucker mit Alkohol, beim Erwärmen einer mit 65 procentigem Alkohol versetzten Lösung von einem Theile Zucker und zwei Theilen Kalk auf 60°, beim Kochen einer wässerigen Lösung von je einem Theile Calcium-Monosaccharat und Trisaccharat, sowie endlich beim starken Abkühlen einer filtrirten Lösung von viel überschüssigem Kalkhydrat in Zuckerwasser.

Rührt man in eine Lösung von Zucker oder einbasischem Zuckerkalk, unter den bei der Darstellung des Monosaccharates erwähnten Umständen 1 bezw. 2 Mol. feinsten frisch gebrannten, hydratfreien Aetzkalkstaubes möglichst rasch und gleichmässig ein, so wird nach LIPPMANN (Z. 33, 883) auch diese Menge, unter geringer Temperaturerhöhung (6 bis 8°), vollständig an den Zucker gebunden, und es entsteht zweibasisches Saccharat; ist die Kalkmenge zu dessen Bildung nicht hinreichend, so wird daneben auch einbasisches gebildet, ist sie mehr als genügend, so entsteht gleichzeitig Kalkhydrat. Das Bisaccharat kann aus der Lösung leicht isolirt werden, am besten, indem man sie rasch mit Eis abkühlt, wobei man schöne, weisse Krystalle der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$ erhält, die wasserfrei sind, sich in 32,6 bis 33 Theilen kalten Wassers, und sehr leicht in Zuckerwasser lösen, und beim Kochen der wässerigen Lösung in Trisaccharat und freien Zucker zerfallen; bei höherer Temperatur krystallisirt das Bisaccharat nur schwierig, und wie es scheint, mit 2 oder 3 Mol. Krystallwasser.

Die Bildungswärme des Bisaccharates (gelöst) aus 1 Mol. Zucker (gelöst) und 2 Mol. Kalkhydrat (fest) ist nach PETIT (C. r. 116, 823) + 11,7 Cal., diejenige aus 1 Mol. Monosaccharat und 1 Mol. Kalkhydrat (fest) + 4,5 Cal., so dass also die Bildung des Monosaccharates selbst + 7,2 Cal. entwickeln muss, was mit der directen Beobachtung genau übereinstimmt. Die Lösungswärme des Bisaccharates fand PETIT zu 2,7 Cal.

Calcium-Trisaccharat. Das dreibasische Saccharat erhält man, wie bereits erwähnt, beim Kochen von Lösungen des einbasischen und zweibasischen Saccharates; es wird ferner, als starrer, körniger Brei, beim Eintragen von 3 Mol. gepulvertem Kalk in eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Zucker gebildet, wobei Erwärmung um etwa 15° stattfindet (SEYFFART, N. Z. 3, 178), und der Zucker nach etwa 16 Stunden fast vollständig abgeschieden ist. Ob auch jene Zuckerkalk-Verbindungen, die durch Vermischen concentrirter Zuckerlösung mit Aetzkalk oder Kalkhydrat, im Verhältnisse von 3 Mol. Kalk auf 1 Mol. Zucker, erzeugt werden, wirklich aus dreibasischen Saccharaten bestehen, lässt sich bisher nicht mit Sicherheit entscheiden.

Das aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene dreibasische Saccharat hat, über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} . 3\,CaO + 4\,H_2O$; beim Trocknen in der Luftleere wird noch 1 Mol. Wasser, das daher wohl als Krystallwasser zu betrachten ist, abgegeben. Dem aus wässeriger Lösung gewonnenen Saccharate kommt nach RAMSAY (Bl. ph. 1, 510), SOUBEYRAN (J. ph. 1, 469), WACHTEL (Ö. 7, 704; 8, 860), und LIPPMANN (Ö. 9, 35) gleichfalls die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} . 3\,CaO + 3\,H_2O$ zu. Es ist leicht löslich in Zuckerwasser, dagegen nur in 100 Theilen kaltem und in 200 Theilen siedendem Wasser; die Löslichkeit in Alkohol ist sehr gering, und nimmt mit steigender Temperatur ab; in reinem Glycerin ist das dreibasische Saccharat unlöslich (BÖGEL, Ö. 9, 43). Das reine Saccharat bildet weisse, compacte Flocken, die sich desto fester und krystallinischer abscheiden, je höher die Temperatur bei der Fällung gehalten wird, und die sich in feuchtem Zustande zu consistenten, für Flüssigkeiten aller Art undurchlässigen Massen zusammenlegen, die beim Uebergiessen mit Wasser oder verdünntem Alkohol theilweise in Kalkhydrat und einbasisches Saccharat zerfallen, und dabei weich und schmierig werden. Trocknet man sie jedoch gänzlich aus, so erhält man harte, brüchige Stücke, die vollkommen luftbeständig sind, und von verdünntem Alkohol auch bei tagelang andauernder Berührung nicht verändert werden (SCHEIBLER, Z. 22, 253). Auf elektrolytischem Wege lässt sich das Trisaccharat nur schwierig und zu einem geringen Theile zersetzen (SCHEERMESSER, a. a. O.).

Fällt man das Saccharat aus wässerigen Lösungen, die gleichzeitig freie Alkalien enthalten, so scheinen Verbindungen zu entstehen, in denen ein Theil des Kalkes durch Kali oder Natron substituirt ist, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} . 2\,CaO . K_2O$; ähnliche Substanzen

bilden sich vielleicht auch beim Dialysiren des Trisaccharates in Alkali-haltiges Wasser, sowie in Gegenwart organischer Alkalisalze. In alkoholischer Lösung wirken aber selbst grosse Mengen buttersaurer, oxalsaurer und citronensaurer Alkalien nicht oder kaum zersetzend auf das Trisaccharat (Degener, Z. 35, 492; 32, 351); freie Alkalien, nicht aber Ammoniak, erhöhen seine an sich nur sehr geringe Löslichkeit in verdünntem Alkohol bedeutend (auf das Zwei- bis Dreifache), besonders bei nicht zu tiefer Temperatur (Seyffart, Z. 38, 356; Sostmann, Z. 31, 334).

Aus wässerigen Lösungen fällt reines Trisaccharat nur dann aus, wenn sie völlig mit Kalk gesättigt sind; anderenfalls beeinträchtigt der vorhandene Zuckerüberschuss die Ausfällung des Zuckers selbst in hohem Maasse, befördert aber jene des Kalkes, d. h. es entstehen sehr kalkreiche Niederschläge, die nur einen geringen Bruchtheil des gelösten Zuckers enthalten (Durrunfaut). In ähnlicher Weise wirken nach Degener (Z. 32, 634) unter gewissen Umständen die Chloride der Alkalien und Erdalkalien: in geringer Menge zugesetzt, fördern diese die Fällung des Saccharates aus kalkgesättigten Lösungen, und zwar am meisten das Chlornatrium, wendet man aber grössere Mengen an, so hindern sie die Fällung in hohem Grade, und zwar am stärksten das Chlorcalcium und Chlorstrontium, weniger das Chlornatrium, Chlorkalium, und Chlorbaryum. Diese Wirkung tritt namentlich auffällig hervor, wenn die Zuckerlösungen nicht mit Kalk gesättigt sind, und man erhält dann Niederschläge, deren Zusammensetzung durch die Stufen $C_{12}H_{22}O_{11} . 4\,CaO$, $C_{12}H_{22}O_{11} . 5\,CaO$, und $C_{12}H_{22}O_{11} . 9\,CaO$ in CaO übergeht, d. h. es fällt schliesslich nur reiner Kalk aus; dass alle diese Stufen, deren zum Theil schon Dubrunfaut Erwähnung thut, chemischen Individuen entsprechen, ist nicht festgestellt und auch nicht wahrscheinlich; ebenso bleibt die Richtigkeit der Erklärung fraglich, dass die Wirkung der Chloride auf der Bildung von Doppelsalzen mit niedrigbasischen löslichen Saccharaten beruhe.

Vollständig trockenes Trisaccharat erhält sich nach Dubrunfaut viele Jahre lang völlig unverändert, wenn man den Zutritt von Kohlensäure und Feuchtigkeit hindert; anderenfalls tritt allmähliche Zersetzung ein, bei der der Zuckergehalt stetig sinkt, und gleichzeitig die Menge des durch Kohlensäure fällbaren Kalkes entsprechend abnimmt (Bodenbendrr, Z. 14, 857; Stammer, Z. 30, 769; Lippmann, Z. 31, 592; Behaghel, Z. 31, 797). Als Endproducte der Zersetzung fand Braconnot (A. ch. II, 68, 377)

Kohlensäure, Essigsäure, Aepfelsäure(?) und Oxalsäure, MAUMENÉ Kohlensäure, Oxalsäure, Glykonsäure und Hexepinsäure, und LIPPMANN (Z. 31, 592) Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure; von den Zwischenproducten ist bisher nur die Acetondicarbonsäure $CH_2(COOH).CO.CH_2(COOH)$ durch LIPPMANN (B. 26, 3057) isolirt worden. In Gegenwart überschüssigen Kalkes ist das Trisaccharat, sowohl in fester Form, als auch in Wasser suspendirt, viel haltbarer (WEISBERG, Bl. Ass. 10, 432).

Bereits LEPLAY (D. 186, 411; Z. 18, 201) hatte die Bemerkung gemacht, dass die Einführung neuer Kalkmengen, besonders in statu nascendi (z. B. durch Umsetzung von Chlorcalcium und Natron) die vollständige Fällung des Zuckers aus einer bereits in der Kälte mit Kalk gesättigten Lösung ermöglicht, und zwar in Gestalt eines in kaltem Wasser fast unlöslichen Saccharates; auch fand ROUSSEAU (J. fabr. 11, 45), dass beim Einrühren staubförmigen Kalkhydrates in kalte Zuckerlösung der Zucker als krystallinisches, körniges, in kaltem Wasser unlösliches Saccharat abgeschieden wird. Diese Angaben blieben aber unbeachtet, bis LIPPMANN (Z. 31, 590) wahrnahm, dass sich aus einer kalten, mit Kalkhydrat gesättigten Monosaccharatlösung, bei andauernder Berührung mit überschüssigem Kalkhydrate, höherbasische Saccharate von bedeutendem Zuckergehalte aussondern. Versuche, eine vollständige Fällung des in wässeriger Lösung enthaltenen Zuckers durch unmittelbares Einrühren von 3 Mol. staubförmigen Aetzkalkes zu bewirken, waren nicht gelungen, vielmehr bildeten sich, unter theilweiser Hydratisirung und erheblicher Temperatursteigerung, amorphe, zähe Massen, sowie Lösungen, die Zucker und Kalk in sehr wechselnden Mengen enthielten; rührt man aber allmählich in eine bereits in der Kälte mit Kalk gesättigte Zuckerlösung von mittlerer Concentration (6 bis 12 Proc.) und Temperatur (unter 35°) neuerdings feinstes, frisches, scharf gebranntes, hydratfreies Aetzkalkpulver ein, und verhindert durch passende Abkühlung ein Ansteigen der Temperatur, so wird der Zucker fast quantitativ als unlösliches Saccharat ausgeschieden. Unter günstigen chemischen und mechanischen Bedingungen lässt sich diese vollständige, und ohne jede fühlbare Erwärmung stattfindende Ausscheidung mittelst einer Kalkmenge bewerkstelligen, die, wie später auch BETHANY (Z. 47, 238) und BAERMANN (Z. 50, 1027) bestätigten, das Verhältniss $3\,CaO : C_{12}H_{22}O_{11}$ kaum überschreitet; die Analyse beweist in der That, dass das Saccharat aus dreibasischem Zuckerkalke, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

$3\,CaO + 3\,H_2O$, besteht. Es ist von körniger, krystallinischer Beschaffenheit, lässt sich leicht auslaugen und auswaschen, löst sich in 200 Theilen kaltem Wasser, und leicht in Zuckerwasser, und wird durch dieses allmählich in Calcium-Monosaccharat und Kalkhydrat zerlegt; bei höherer Temperatur erfolgt ebenfalls Zersetzung, und zwar werden sehr verdünnte Lösungen bei mittleren Wärmegraden langsamer, und erst bei höheren ebenso vollständig zersetzt wie concentrirte. Enthält das gefällte feste Saccharat Spuren von Aetzkalk mechanisch eingeschlossen, so können auch diese genügen, um den Zerfall einzuleiten, vermuthlich indem sie durch Hydratisirung eine locale Steigerung der Temperatur bewirken (LIPPMANN, Z. 33, 655; 33, 880).

Zur Gewinnung der kalkgesättigten Lösung lässt sich statt Kalk auch ein kalkreiches Saccharat anwenden, da es nur auf die Löslichkeit der Calciumverbindung ankommt (LIPPMANN, Z. 34, 758); daher kann man auch concentrirte 50- bis 60 procentige Zuckerlösung zunächst mit Kalk vermischen, das Gemenge mit Wasser verdünnen, und erst dann zur Fällung mit Kalkmehl schreiten (WOLFF, N. Z. 16, 6). Die Ausscheidung des Saccharates gelingt auch, LEPLAY's oben angeführter Beobachtung gemäss, wenn man den Kalk in statu nascendi reagiren lässt, indem man Chlorcalcium und Natronlauge, oder sog. Calciumoxychlorid, das durch Wasser in Chlorcalcium und Kalkhydrat zerlegt wird, in die kalkgesättigte Lösung einführt (BÖGEL, N. Z. 22, 116); durch Behandeln letzterer mit starker Kali- oder Natronlauge, durch Zusatz concentrirter Ammoniakflüssigkeit, oder durch Einleiten gasförmigen Ammoniaks unter andauerndem Umrühren, wird ebenfalls eine starke (aber nicht quantitative) Fällung von Trisaccharat hervorgerufen (STERNBERG, N. Z. 16, 246; S. ind. 27, 488), namentlich bei guter Kühlung. Diese kann nach BARWIG (N. Z. 28, 189) vortheilhafter Weise durch directes Einleiten kalter Luft in die Zuckerkalk-haltige Flüssigkeit bewirkt werden. Endlich wird, nach BÖGEL (N. Z. 28, 247), Trisaccharat auch dadurch ausgeschieden, dass man in eine kalte, kalkgesättigte Zuckerlösung die Oxyde oder Hydroxyde des Baryums oder Strontiums einrührt; diese sollen lösliche Saccharate bilden, während der von ihnen aus der Verbindung mit einem Theile des Zuckers verdrängte Kalk in statu nascendi mit dem Reste des Zuckers zu Trisaccharat zusammentritt.

Die Ausscheidung des Zuckers als Trisaccharat (mittelst Aetzkalkmehls) wird durch die Gegenwart von Salzen, deren

Säuren unlösliche Calciumverbindungen geben, zumeist merklich erschwert und verlangsamt; andere Salze verhalten sich in der Regel indifferent, einige erweisen sich in kleinen Mengen sogar als fördernd (KOYDL, Ö. 22, 682).

Calcium-Tetrasaccharat. STUTZER und SOSTMANN (Z. 34, 85) erhielten diese Verbindung, indem sie bei höchstens 20°, und unter guter, jede Temperatursteigerung ausschliessender Kühlung, eine alkoholische Zuckerlösung in alkoholische Kalkmilch einrührten, und das 68 bis 72 Proc. Alkohol enthaltende Gemisch vier bis sieben Stunden stehen liessen; sie geben an, dass sich in alkoholischer Lösung der Kalk in Hydratform leichter und rascher mit dem Zucker verbinde, als in ätzendem Zustande.

Nach WOLTERS (N. Z. 10, 287 und 298) lässt sich vierbasischer Zuckerkalk auch ohne Hülfe von Alkohol erhalten: man verreibt unter guter Abkühlung 3 bis 3,5 Theile bei Gelbgluth gebrannten, und sofort gröblich zerkleinerten Aetzkalk mit der acht- bis zehnprocentigen Lösung von einem Theile Zucker, übergiesst mit der hierbei entstehenden Lösung noch einen Theil ebensolchen Aetzkalk, reibt das Ganze sofort fein, und lässt es einige Zeit stehen, worauf sich das Tetrasaccharat als weisse, in Wasser unlösliche, aber bei längerer Berührung mit Wasser, namentlich mit warmem, leicht zersetzliche Verbindung abscheidet. DEGENER (Z. 34, 283) vermochte dieses Saccharat nicht zu erhalten, und die Angaben von WOLTERS erscheinen überhaupt als höchst fragwürdiger Natur.

Calcium-Hexasaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 6\,CaO$, beschrieb zuerst, jedoch nur ganz flüchtig, SOUBEYRAN (J. ph. III, 1, 469), dessen Angaben aber PÉLIGOT (C. r. 32, 333) nicht zu bestätigen vermochte; später gewann es HORSIN-DÉON (Bl. II, 17, 155), soweit aus seiner wenig klaren Beschreibung zu ersehen ist, indem er eine Mischung von Trisaccharat und Aetzkalk mit Alkohol entwässerte; die Verbindung enthält kein Krystallwasser und geht in Berührung mit freiem Zucker wieder in Trisaccharat über.

Calcium-Octosaccharat erwähnt WOLTERS (a. a. O.) ohne nähere Beschreibung; vermuthlich existirt diese Verbindung ebenso wenig wie sein Tetrasaccharat.

Aus sämmtlichen genannten Zuckerkalkverbindungen, denen sich nach Angaben von HORSIN-DÉON auch noch verschiedene andere anreihen sollen, z. B. $2\,C_{12}H_{22}O_{11} + CaO$, $3\,C_{12}H_{22}O_{11} +$ 1, 2, 4, 5 oder $7\,CaO$, $4\,C_{12}H_{22}O_{11} + 5\,CaO$, $7\,C_{12}H_{22}O_{11} + CaO$ u. s. f., wird durch Zusatz von Säuren der Zucker wieder in Frei-

heit gesetzt, und der Kalk völlig abgeschieden; zuweilen werden hierbei die betreffenden Calciumsalze in sehr schönen Krystallen erhalten, z. B. wenn man eine concentrirte Zuckerkalklösung mit verdünnter Oxalsäure überschichtet (Monier, C. r. 63, 1013; 78, 300). Wie die Säuren wirken auch andere Körper, die den Kalk in unlöslicher Form niederzuschlagen vermögen, z. B. die Sulfate des Aluminiums, Eisens und Zinks (Drevermann, N. Z. 1, 58), das Ammoniumcarbonat (Dux, Ö. 8, 218), das Ammoniumnitrat (Ost, N. Z. 9, 41) und Ammoniumchlorid (Rytel 12, R. 82), das Magnesiumcarbonat (Wachtel, Ö. 10, 220), das Thonerdehydrat u. s. f.

Leitet man in eine wässerige Lösung oder Suspension von Zuckerkalk Kohlensäure ein, so wird diese anfangs rasch absorbirt, und zwar quantitativ (Boner, Ö. 17, 627), sodann aber entsteht, unter merklicher Verdickung und Wärmeentwickelung, ein schwerer weisser Brei, der sich aber bei weiter fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure, und bei kräftigem Umrühren, langsam wieder verflüssigt, worauf dann erst die Fällung des Kalkes beginnt (Daniell; Dubrunfaut; Hochstetter, J. pr. I, 29, 21; Kuhlmann, J. pr. I, 15, 114). Bei Anwendung einer gut gekühlten Calciummonosaccharat-Lösung kann man, nach Dubrunfaut, bis zur Hälfte des vorhandenen Kalkes in lösliches Carbonat umwandeln, und erst hierauf wird plötzlich das Carbonat als dicke gelatinöse amorphe Masse abgeschieden, die bei 12- bis 15-stündigem ruhigen Stehen langsam, bei starkem Umrühren oder Aufkochen aber sehr rasch krystallinisch und filtrirbar wird. Den oben erwähnten schweren weissen Brei hielten Barreswil und Dubrunfaut (A. 80, 344) für ein Doppelsalz von Zuckerkalk und kohlensaurem Calcium; dagegen erklären ihn Boivin und Loiseau (C. r. 60, 164) für ein Zuckerkalk-Carbonat, als dessen Formel sie $C_{12}H_{22}O_{11} . 6\,CaO . 3\,CO_2 + 2\,H_2O$ angeben, während Maumené ihm die Zusammensetzung $3\,C_{12}H_{22}O_{11} . 6\,CaO . 2\,CO_2$, und Horsin-Déon die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} . 4\,CaO . 3\,CO_2 + 2\,H_2O$ zuschreibt. Bondonneau (J. fabr. 16, 44) bestritt die Existenz einer solchen Verbindung, und meinte, dass der Brei nur in Folge der durch den ausgeschiedenen Zucker vermehrten Dichtigkeit der Lösung entstehe, weshalb auch Zusätze von Gummi, Dextrin, oder Glycerin, dieselbe Wirkung hervorbrächten; nach Feltz (J. fabr. 12, 44) enthalten die durch Kohlensäure, Weinsäure, Citronensäure, und andere Säuren bewirkten Niederschläge, obgleich sie beständiger Natur sind, doch neben den betreffenden

Calciumsalzen freien Aetzkalk und freien Zucker in völlig unregelmässigen, wechselnden Mengen, so dass man ihnen keine bestimmten Formeln zuschreiben darf; die vorübergehende Entstehung eines einheitlichen Zuckerkalk-Acetates, die WEISBERG (Bl. Ass. 16, 336) ankündigte, hat dieser Forscher ebenfalls später widerrufen (Ö. 28, 92). HORSIN-DÉON hält indessen seine Auffassung aufrecht, hat sie angeblich durch die Darstellung von Zuckerkalk-Sulfat und Zuckerkalk-Phosphat erhärten können, die seinem Zuckerkalk-Carbonate analog zusammengesetzt sein sollen (Bl. Ass. 8, 654; 11, 676), ergeht sich jedoch im „Traité de la fabrication du sucre“ (Paris 1900; I, 34 bis 45) in rein phantastischen Speculationen.

Aber auch nach BOIVIN und LOISEAU (C. r. 97, 1139; S. ind. 23, 349 und 470), steht, trotz obiger Einwendungen, die Existenz eines Zuckerkalk-Carbonates unzweifelhaft fest: Leitet man in eine klare, bei 20 bis 25° mit Kalkhydrat gesättigte, zehnprocentige Zuckerlösung unter Umrühren Kohlensäure ein, so wird diese absorbirt, bis etwa $^3/_5$ des Kalkes gesättigt sind, und man hat dann eine mit Calciumcarbonat gesättigte Zuckerkalklösung, die weder beim Kochen dreibasisches, noch beim Abkühlen zweibasisches Saccharat ausscheidet; bei weiterem Einleiten von Kohlensäure nimmt die Flüssigkeit andere Eigenschaften an, sie bleibt nämlich beim Abkühlen unverändert, giebt aber beim Kochen eine aus Zucker, Kalk, und Calciumcarbonat bestehende Fällung, die sich beim Erkalten wieder löst; bei noch weiterem Einleiten von Kohlensäure endlich entsteht erst eine Trübung, und sodann ein gelatinöser, ähnlich wie der obige zusammengesetzter Niederschlag, der in reiner Zuckerkalklösung löslich ist. Arbeitet man genau bei 40° unter passender Kühlung, und wäscht den Niederschlag nicht mit Wasser aus (das ihn zersetzt), sondern mit Kalkwasser, so erhält man ein Zuckerkalk-Carbonat $C_{12}H_{22}O_{11} . 3\,CaCO_3 . 2\,Ca(OH)_2$; bei höherer Temperatur entstehen an Zucker, bei niedrigerer an Kalk reichere Verbindungen, und bei 18° verbleibt nur ein Gemenge von Kalkhydrat und Calciumcarbonat; diese sämmtlichen Verbindungen werden durch Alkohol gefällt, lösen sich aber beim Verdunsten des Alkohols wieder klar auf, müssen also das Calciumcarbonat in organischer Bindung, oder als Doppelsalz enthalten. Ein anderes (?) Zuckerkalk-Carbonat, $C_{12}H_{22}O_{11} . CaCO_3 + 2\,[CaCO_3 . Ca(OH)_2]$, soll entstehen, wenn bei 30 bis 40° Kohlensäure in eine Zuckerkalklösung eingeleitet wird, die überschüssigen suspendirten Kalk

enthält; es geht hierbei zunächst noch Kalk in Lösung, bis etwa 45 g auf je 100 g Zucker kommen, und die Flüssigkeit, die sich beim Kochen nicht trübt, giebt dann mit mehr Kohlensäure das Zuckerkalk-Carbonat; ein Zusatz von Alkohol, oder Verdünnung mit drei bis vier Vol. Wasser, bewirkt ebenfalls dessen Abscheidung, verändert aber seine Zusammensetzung.

Im Laufe fernerer Untersuchungen gelangte LOISEAU zur Ansicht, dass Kohlensäure aus verdünnten kalkgesättigten, und einen Ueberschuss weiteren Aetzkalkes enthaltenden Zucker-Lösungen ein Zuckerkalk-Carbonat

$$C_{12}H_{16}O_8 \,.\, 3\,Ca(OH)_2 + 3\,CaCO_3$$

abscheidet, aus concentrirten und ziemlich stark kalkhaltigen Zuckerlösungen aber ein Zuckerkalk-Carbonat $C_{12}H_{18}O_9 \,.\, 2\,Ca(OH)_2 + 2\,CaCO_3$; eine dritte nur unterhalb 20° beständige Verbindung, $C_{12}H_{18}O_9 \,.\, 2\,Ca(OH)_2 + 4\,CaCO_3$, soll sich bilden, wenn man die beiden Vorgenannten mit Kohlensäure behandelt, und wenn in concentrirte, etwa zur Hälfte mit Aetzkalk gesättigte Zuckerlösung bei 25° Kohlensäure eingeleitet, oder PELOUZE's Hydrat $CaCO_3 + 5\,H_2O$ eingerührt wird. Bei weiterer Einwirkung von Kohlensäure liefern alle diese Zuckerkalk-Carbonate oberhalb 25° gewöhnliches Calciumcarbonat, bei 0° aber PELOUZE's Hydrat $CaCO_3 + 5\,H_2O$ (S. ind. 50, 580 und 660).

Nach WEISBERG (Bl. Ass. 16, 180; Z. 48, 809) sind aber auch diese Angaben LOISEAU's zweifelhafter Natur; Formeln und Eigenschaften der betreffenden Verbindungen bleiben, wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit in Berührung mit Wasser oder Alkohol, sowie beim Erwärmen, durchaus fraglich, aber auch ihre Existenz selbst kann, mangels Isolirbarkeit, nicht als sicher, sondern nur als wahrscheinlich bezeichnet werden. WEISBERG selbst gewann, indem er eine Lösung von 13 g Zucker nebst 3,52 g CaO in 100 ccm Wasser mit Kohlensäure behandelte, bis die Alkalität die minimale war (ohne dass jedoch Fällung eintrat), und dann drei Vol. 92procentigen Alkohol zusetzte, einen weissen gelatinösen Niederschlag, dessen Trockensubstanz sehr annähernd der Zusammensetzung $3\,C_{12}H_{22}O_{11} + 4\,(CaO \,.\, CaCO_3)$ entsprach, ohne dass jedoch ein Beweis für das Vorliegen einer bestimmten Verbindung zu erbringen war (Bl. Ass. 18, 457).

Nach HERZFELD (Z. 49, 701) sind WEISBERG's Angaben durchaus zutreffend, aber die Reindarstellung oder Synthese eines Zuckerkalk-Carbonates gelang nicht; GEESE und SCHNELL sind

zwar ebenfalls von der Existenz des letzteren überzeugt (C. Z. 9, 305), vermochten es aber ebenso wenig in reiner Form abzuscheiden. Das Nämliche gilt betreffs der dem Zuckerkalk-Carbonate analogen Zuckercalcium- und Zuckerbaryum-Sulfite von WERY (S. B. 31, 317).

Versetzt man Lösungen von Zuckerkalk mit Alkohol, so wird je nach der Concentration und nach dem Verhältnisse des Zuckers zum Kalke, ein gewisser Theil des letzteren ausgefällt; aus Lösungen, die 11 bis 32 Proc. Zucker und 0,8 bis 1 Proc. Kalk enthalten, fallen, auf Zusatz von 3 bis 4 Vol. Alkohol von 90 Proc. ziemlich regelmässig 0,73 bis 0,79 Proc. Kalk aus; bei anderen Mengenverhältnissen sind aber 15 bis 20 Vol. Alkohol nöthig, während Lösungen, die zugleich etwas Aetzkali enthalten (0,15 Proc. K_2O), mit 3 Vol. stets eine starke, und mit 9 Vol. eine fast vollständige Fällung geben (PÖLEKE und SOSTMANN, Ö. 7, 336).

Eine Lösung von Zuckerkalk löst zahlreiche Substanzen, die von Wasser und Zuckerwasser nur wenig, oder gar nicht aufgenommen werden, z. B. nach DUBRUNFAUT und BARRESWIL (A. 80, 344), BOBIERRE (A. 80, 344), sowie RÜMPLER und BRESLER (D. Z. 22, 679; 24, 439), die Calciumsalze der Phosphorsäure, Oxalsäure und Kohlensäure, — letztere aber nur bei nicht allzuhoher Concentration (HERZFELD, Z. 49, 701) —, ferner die Calciumsalze der Fettsäuren (HERZOG, C. Z. 9, 1036), Alizarincalcium (KORNFELD, Z. ang. 1901, 622), u. s. f. Besonders aber werden nach PÉLIGOT und HUNTON (J. pr. I, 11, 413) Metalloxyde gelöst, und zwar nach BODENBENDER (Z. 14, 851) in folgender Reihe mit steigender Leichtigkeit: Cadmiumoxyd, Nickeloxydul, Manganoxyd, Chromoxyd, Kobaltoxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd, und Eisenoxyd. Beim Eindampfen erhält man meist amorphe, in Wasser leicht lösliche Massen; nur einige wenige, z. B.

$$C_{12}H_{22}O_{11} . 2\,CaO . FeO + 3\,H_2O,\ C_{12}H_{22}O_{11} . 2\,CaO . 2\,CuO + 3\,H_2O,\ C_{12}H_{22}O_{11} . 2\,CaO . PbO + 3\,H_2O,$$

zeigen constante Zusammensetzung. In wässeriger Lösung, besonders in verdünnter, sowie auf Zusatz von Alkohol, scheiden sie sämmtlich den Zuckerkalk und die Metalloxyde wieder ab.

Magnesium-Saccharat. Die Existenz eines Magnesium-Saccharates ist strittig. Nach MAUMENÉ erhält man ein solches, wenn man 171 g Zucker in 200 g Wasser löst, 1 Mol. frisch gefälltes Magnesiahydrat zusetzt, 36 Stunden stehen lässt, hierauf

abfiltrirt, und den Rückstand mit einem Liter Wasser auswäscht; nach DUBREUL (J. fabr. 13, 27) bildet sich das Saccharat beim Fällen einer Zuckerlösung mit Schwefelmagnesium oder neutraler, phosphorsaurer Magnesia; es soll in Wasser unlöslich, und durch Kohlensäure zersetzbar sein. BENEDIKT (B. 6, 413), sowie BERNARD und EHRMANN (B. 10, 93) gelang es nicht, eine derartige Verbindung darzustellen, und Letztere fanden die Magnesia in Zuckerwasser so schwer löslich, dass sie die Benutzung dieses Verhaltens zu ihrer analytischen Trennung vom Kalk vorschlugen; es ist dies aber unthunlich, da Magnesia zwar nur wenig von Zuckerwasser, aber ganz erheblich von Zuckerkalklösung aufgenommen wird (BODENBENDER, Z. 14, 851; PELLET, J. fabr. 18, 2). Die von SACHS (S. B. 17, 526 und 18, 206; Bl. Ass. 7, 154) aufgestellte Behauptung, dass ein Magnesiumsaccharat unter Umständen im Scheideschlamme der Rübenzuckerfabriken enthalten sei, hat WEISBERG (Bl. Ass. 9, 784; 10, 231) als irrthümlich erwiesen; der zuweilen auch im normalen Schlamme bis 6 Proc. ansteigende Gehalt an Magnesiumsalzen rührt nicht von einem Saccharate her, sondern hauptsächlich von milchsaurem Magnesium (HERZFELD, Z. 49, 685).

Calcium-Magnesium-Saccharat. Dieses Saccharat soll nach HARPERATH (Chz. 8, 1229) entstehen, wenn man in eine bis 40° warme 8- bis 14 procentige Zuckerlösung auf je 100 Theile Zucker 60 bis 100 Theile scharf gebrannten Dolomit (etwa 25 Proc. MgO enthaltend) in Gestalt feinsten Pulvers, unter stetem Umschwenken einrührt, — wobei keine Temperaturerhöhung stattfindet, weil die bei der Bindung des Kalkes frei werdende Wärme zur Hydratisirung der Magnesia dient —, und nach fünf bis zehn Minuten langem ruhigem Stehen nochmals mit 30 bis 50 Theilen des nämlichen Pulvers vermischt. Der Zucker fällt quantitativ als Calcium-Magnesium-Saccharat aus, das in kaltem und heissem Wasser unlöslich, und selbst bei tagelanger Berührung mit Wasser nicht zersetzbar ist; frisch dargestellt, zerfällt es mit heisser verdünnter Zuckerlösung, ist es aber einige Tage alt, so wird es nur mehr durch Kohlensäure zerlegt, während selbst siedende concentrirte Zuckerlösung nicht mehr einwirkt. Die Formel der Verbindung ist unsicher, da diese stets mit überschüssigem Kalk und mit Magnesia vermengt ausgeschieden wird.

Andere Forscher, z. B. WEISBERG (Bl. Ass. 10, 231; Z. 42, 937), haben ein solches Saccharat nicht erhalten können.

Eisen-Saccharate. Eisen löst sich bei Luftzutritt allmählich in Zuckerwasser auf, und beim Eindampfen entsteht, als amorphe Masse, die Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}.FeO$; sie ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, giebt mit Schwefelwasserstoff Schwefeleisen und eine schwache Säure (nach MAUMENÉ Hexepinsäure), und geht bei der Dialyse, unter Abgabe eines Theiles ihres Zuckers, in eine unlösliche basische Verbindung über (GLADSTONE, J. ph. II, 27, 376; GRAHAM, A. 121, 52; GRIMAUX, C. r. 98, 1485).

Das officinelle Eisensaccharat (ferr. oxyd. sacch. sol.), dessen Eisengehalt übrigens vom Organismus nicht oder kaum resorbirt wird (SAMOJLOFF, C. 94, 513), ist nach HAGER, sowie nach GRIMAUX, eine alkalihaltige Verbindung der Formel $6(C_{12}H_{22}O_{11}.Na_2O) + 9Fe_2O_3$, enthält aber nach FROMM und LOOF (Chz. 21, R. 20 und 64) nicht selten bis 10 Proc. des Eisens in Form eines Oxydul-Saccharates. Man bereitet es, indem man 30 Theile officinelle Eisenchloridlösung mit 150 Theilen Wasser verdünnt, hierzu eine klare Lösung von 26 g Soda in 150 Theilen Wasser allmählich und unter Umrühen so zusetzt, dass vor jeder neuen Zugabe die Auflösung des entstehenden Niederschlages abgewartet wird, und den letzten Niederschlag durch Decantiren mit Wasser so lange auswäscht, bis der Ablauf, mit fünf Theilen Wasser und etwas Silbernitrat versetzt, sich nur mehr schwach trübt; hierauf drückt man den Niederschlag in einem Tuche schwach aus, mischt ihn in einer Schale mit 50 Theilen Zuckerpulver und fünf Theilen officineller Natronlauge, digerirt im Dampfbade bis zur völligen Klärung, verdunstet unter Umrühren zur Trockne, zerreibt zu Pulver, und ergänzt durch Zuckerzusatz auf 100 Theile (Chz. 13, R. 59). Nach TRAUB (Chz. 11, 1226; C. 87, 1402) ist das mit Soda, nicht aber das mit Ammoniak gefällte Eisenhydroxyd zwar völlig löslich, jedoch nur wenn man dem Zucker eine entsprechende Menge Alkali zusetzt, die aber SCHMIDT (A. ph. III, 26, 137) auf bloss 1 Proc. des Eisenhydroxydes beziffert. Die so dargestellten zuckerreichen Eisensaccharate lösen sich vollständig in Wasser, während die zuckerärmeren in Wasser und auch in verdünnter Salzsäure unlöslich sind; die letzteren zeigen keine constante Zusammensetzung, sondern enthalten auf einen Theil Zucker 16, 19, ja selbst 30 Theile $Fe_2(OH)_6$, oder auch niedrigere Hydroxyde des Eisens, deren es nach BEMMELEN (B. 21, R. 827) eine grosse Anzahl giebt. Vorschriften zur Darstellung des Eisensaccharates, die der oben angeführten analog sind, gaben auch GÜNTHER (Chz. 12, R. 11), GERHARD (Chz. 18, R. 230), sowie DIETERICH und

BARTHEL (Chz. 12, R. 9; C. 88, 294): erwärmt man 86 Theile Eisenchloridlösung mit 150 Theilen Zuckersyrup im Dampfbade, rührt allmählich 7,5 Theile Natronlauge ein, bringt zur Trockne, zerreibt zu Pulver, und ergänzt mit Zucker auf 100 Theile, so erhält man ein hellbraunes, geruch- und geschmackloses, in $^1/_2$ Theil Wasser klar lösliches Saccharat mit 3 Proc. Eisengehalt; ebenso lässt sich durch Behandeln von 29 Theilen Eisenchloridlösung mit 100 Theilen Zuckersyrup und 2,5 Theilen Natronlauge, und Eindampfen auf 100 Theile, ein klarer Syrup von den nämlichen Eigenschaften darstellen.

Während es nach DIETERICH (Chz. 13, 1283; C. 89 b, 673) zwar Alkali-arme, übrigens wenig lösliche und unbeständige Eisensaccharate geben sollte, aber keine löslichen Alkali-freien, gelang es ATHENSTÄDT (Chz. 14, 840) dennoch, solche zu erhalten, indem er Eisenhydroxyd, das aus verdünnter Lösung mit verdünntem Alkali oder Ammoniak bei 10 bis 15° frisch gefällt war, mit Wasser von 10 bis 15° völlig auswusch, sofort mit Zuckersyrup mischte, und diesen bis zur vollständigen Lösung des Hydroxydes einkochte; das Präparat soll angeblich die beiden Verbindungen

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,Fe_2O_2(OH)_2 \text{ und } 3\,C_{12}H_{22}O_{11} + 5\,Fe_2O_2(OH)_2$$

enthalten (ATHENSTÄDT und REDEKER, C. 96 b, 982). Aehnliche, gleichfalls auf der Löslichkeit der frisch gefällten höheren Eisenhydroxyde beruhende Vorschriften gaben KEUTMANN (Chz. 17, R. 229), und später UNGER (Chz. 25, R. 63) und BRUNS (ebd.), doch fand UTZ diese nicht bewährt (C. 1901, 792). Nach EVERS (B. 27, 474) giesst man eine Lösung von 120 g Zucker in 2 kg Wasser, nebst 1 kg Eisenchloridlösung vom spec. Gew. 1,280, auf einmal unter gutem Umrühren, in einen kleinen Ueberschuss gekühlter, 7,5 procentiger Natronlauge, verdünnt sofort mit Wasser, wäscht den Niederschlag in einer Filterpresse mit Wasser, das 0,1 Proc. Zucker enthält, völlig Alkali-frei aus, und trocknet ihn vorsichtig; er bildet dann ein rothbraunes krystallinisches Pulver, und löst sich bei längerem Erwärmen mit mässig concentrirter Zuckerlösung fast vollkommen auf. Beim Concentriren dieser Lösung hinterbleibt eine braune, amorphe, hygroskopische, Alkalifreie Masse, die sich in Zuckerwasser, sowie beim Verreiben mit Alkohol von 90 Proc. leicht und völlig löst, und mit Natriumacetat keine Fällung giebt.

Ein Eisen-Saccharat-Doppelsalz, $C_{12}H_{22}O_{11} . Fe_2O_3 +$

$3\,C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl$, stellte STAHLSCHIDT dar, indem er eine auf 100° erhitzte Lösung von Eisenchlorid und Zucker in Wasser mit Natron neutralisirte, und dann zur Trockne verdampfte; es löst sich in Wasser, ist beständig gegen Alkalien, Säuren, und Neutralsalze, und wird dieser Eigenschaft halber als Arzneimittel, „Ferrosol" genannt, angewandt (Chz. 21, 765; Z. ang. 1902, 977).

Verbindungen des Zuckers mit anderen, ihn „absorbirenden" Eisenhydroxyden, sowie mit Eisencarbonaten und organischen Eisensalzen sind ebenfalls bekannt (LACHAUD, Bl. III, 15, 1105; WARNECKE, Chz. 21, R. 325; GLÜCKSMANN, C. 96, 1207).

Um den Eisengehalt der Saccharate zu bestimmen, lässt man 1 g mit 5 ccm reiner Salzsäure vom spec. Gew. 1,2 in einem Stöpselglase zehn Minuten stehen, giebt 50 ccm Wasser und 0,5 g Jodkalium zu, und titrirt nach einstündigem Stehen in der Wärme das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{20}$-Natriumthiosulfatlösung. Vom Saccharate des Eisencarbonates erwärmt man 0,5 g mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung, fügt nach dem Erkalten normale Kaliumpermanganat-Lösung bis zur bleibenden Röthung bei, und verfährt dann weiter wie oben (SCHACHT, A. ph. III, 25, 906). Nach GADAMER (C. 97, 889) löst man 1 g Saccharat mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3), giebt, sobald die Braunfärbung verschwunden ist, 20 ccm Wasser zu, versetzt tropfenweise mit Kaliumpermanganat-Lösung von 0,001 Proc., bis deutliche und einige Secunden beständige Violettfärbung eintritt, lässt unter Zugabe von 1 g Jodkalium eine Stunde stehen, und titrirt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Natriumthiosulfat-Lösung. Durch Kochen mit Chlornatrium kann man nach STROMEYER (A. ph. III, 24, 542) die Eisensaccharate quantitativ aussalzen.

Die verschiedenen Methoden der Eisenbestimmung geben, — vorausgesetzt, dass kein Eisenoxydul-Saccharat zugegen ist (FROMM, a. a. O.) —, für Saccharate von drei und mehr Procenten Eisengehalt gute Resultate (GÖHLICH, C. 1900 b, 1162). Als rasch ausführbare Controlbestimmung empfiehlt GÖHLICH (Z. ang. 1901, 88), ein Gemisch von einem Theil Eisensaccharat und einem Theil trockener Soda in einer kleinen Platinschale vorsichtig zu erhitzen; es entsteht eine poröse, leicht verbrennliche Kohle, und hinterlässt reines, schwammiges Eisenoxyd, das leicht in Salzsäure gelöst und bestimmt werden kann.

Nach BEYERINCK spielt Eisensaccharat vielleicht bei der Entstehung gewisser Chromogene eine Rolle; es bilden z. B. Strepto-

thrix chromogena und ähnliche weit verbreitete Arten Chinon und Tyrosin, die aber nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisensaccharat den charakteristischen Farbstoff zur Abscheidung bringen (C. 1900, 429).

Aluminium- und Chrom-Saccharat. Nach STROMEYER (Z. 37, 959) lösen sich die Hydroxyde des Aluminiums und Chroms nur sehr wenig in Zuckerwasser, und bilden keine Saccharate; PICKLES (N. Z. 30, 216; 31, 217) will jedoch solche durch Umsetzung concentrirter Zuckerkalklösung vom spec. Gew. 1,5 mit den Sulfaten der beiden Metalle erhalten haben. Die löslichen Chromate und Dichromate verbinden sich ebenfalls nicht mit Zucker, sondern werden bei längerem Stehen, besonders im Lichte, zu Chromoxyden reducirt (EDER, J. pr. II, 19, 294).

Auch dialytisch gelöstes Thonerdehydrat verbindet sich nicht mit Zucker, und wird durch Zuckerzusatz nicht coagulirt (GRAHAM, A. 121, 41).

Mangan-Saccharat lässt sich nach DIETERICH (Chz. 14, R. 179) und GERHARD (Chz. 18, R. 238) darstellen, indem man 45 g Zuckerpulver in eine kalte Lösung von 75 g Kaliumpermanganat in 4500 g Wasser einrührt, den nach 24 stündigem Stehen gebildeten Niederschlag auswäscht und auf 300 g abpresst, ihn mit 900 g Zuckerpulver und 225 g officineller Natronlauge verreibt, und die Mischung im Dampfbade erwärmt, bis sich ein Tropfen klar in Wasser löst. Ein etwas abgeändertes Recept zur Darstellung einer derartigen Verbindung (?) giebt SCHMATOLLA (Chz. 27, R. 99).

Mangan-Eisen-Saccharat, in dem ein Theil des Mangans durch Eisen ersetzt ist, soll sich auf analoge Weise gewinnen lassen (DIETERICH, Chz. 14, R. 179; 17, R. 206).

Kupfer-Saccharate. Durch Dialyse von Kupferchlorid, Alkali, und Rohrzucker erhielt GRAHAM (A. 121, 51) das Saccharat $2\,C_{12}H_{22}O_{11} . CuO$, dessen grüne Lösung begierig Kohlensäure anzieht, und sehr leicht, besonders beim Erwärmen, die gelatinöse, bläulichgrüne Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} . CuO$ ausfallen lässt; beim Kochen der Lösung fällt kein Kupferoxydul aus, sondern es scheiden sich glänzend-smaragdgrüne Häutchen ab, die von Alkohol nicht verändert werden, mit Wasser aber die gelatinöse Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} . CuO$ ergeben.

Kupferoxyd, Kupfercarbonat, und Kupferoxydhydrat in alkalischer Lösung werden ebenfalls von Zuckerwasser aufgenommen; das letztere liefert beim Eindampfen eine Verbindung $2\,C_{12}H_{21}KO_{11}$

.CuO, die vielleicht den Kupfer-Alkali-Glyceraten BULLNHEIMER's (B. 31, 1453) analog ist. In einer concentrirten neutralen Lösung von Kupfersulfat und Zucker bildet sich in der Kälte das Doppelsalz $C_{12}H_{22}O_{11}.CuSO_4 + 4H_2O$ in kleinen blauen Krystallen; bei längerem Stehen, rascher aber beim Kochen der Lösung, scheidet sich anfangs Kupferoxydulhydrat, später krystallisirtes metallisches Kupfer ab (BARRESWIL, J. ph. III, 7, 29; MONNET, Chz. 13, 129).

Blei-Saccharate. Metallisches Blei wird von Zuckerlösung bei gewöhnlicher Temperatur und bei Luftzutritt langsam, beim Sieden rascher angegriffen, und geht dabei in Lösung; der Vorgang ist jedoch nicht näher untersucht.

Versetzt man eine Zuckerlösung mit einem Ueberschusse Ammoniak-, Kali-, oder Natron-haltigen Bleiessigs, fällt eine Lösung von Zucker und Bleizucker mit Alkohol und verdunstet die heisse wässerige Lösung des hierbei entstehenden Niederschlages, oder behandelt man eine stark alkoholische Zuckerlösung mit Bleiessig, so erhält man das dreibasische Saccharat $C_{12}H_{16}Pb_3O_{11}$ (BOIVIN und LOISEAU, C. r. 1865, 60; WEISBERG, S. B. 16, 162 und N. Z. 20, 54); es bildet schneeweisse Flocken, ist frisch gefällt in viel Wasser löslich (WINTER, Z. 38, 783), sonst aber unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Zuckerwasser, und wird durch Kohlensäure rasch, durch Schwefelwasserstoff langsamer zerlegt. Lässt man eine wässerige Lösung dieser Verbindung längere Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich aus ihr das zweibasische Saccharat, in weissen, in Wasser, Alkohol, und Zuckerwasser unlöslichen, bei 200° noch beständigen Krystallen aus (PÉLIGOT, A. 74, 103).

WOHL, der die Entstehung des Bleisaccharates einer eingehenden Untersuchung unterwarf (N. Z. 36, 84; 37, 257) stellte zunächst fest, dass die vollständige Bindung des Zuckers an Blei, die primär in Form von Trisaccharat erfolgt, eine gewisse Concentration der Lösung erfordert, die aber bis zu einem bestimmten Grade durch Erhöhung der Alkalität ersetzt werden kann; erwärmt man z. B. 3 g Zucker und 6 g Bleioxyd mit 12, 6, 4,5, und 3 ccm Wasser 15 Minuten auf 90°, so werden 35, 72, 86, 95 Proc. des Zuckers an Blei gebunden. Dieses kann in Gestalt von $Pb(OH)_2$ zur Anwendung gelangen, vortheilhafter aber in der von fein gepulvertem PbO, von dem man 5 bis 25 Proc. mehr benutzt, als der theoretisch nöthigen Menge ($^1/_3$ Theil auf

einen Theil Zucker) entspricht: man mischt einen Theil Zucker mit etwa 0,4 Theilen PbO und 0,5 Theilen Wasser, erwärmt auf 70 bis 90°, rührt zu der sich verdickenden Masse 1,5 bis 2,5 Theile Wasser hinzu, und lässt 30 Minuten stehen, wobei fast quantitative Fällung von Bisaccharat erfolgt (s. dieses unten). Während das gewöhnliche, bei etwa 300° bereitete und langsam abgekühlte rothe Bleioxyd, nach GEUTHER $(PbO)_6$, stets nur träge und bei erhöhter Temperatur reagirt, wirkt das bei etwa 600° bereitete und rasch abgekühlte gelbe, nach GEUTHER $(PbO)_3$, schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und energisch; selbst aus Melasse, die von ersterem 120 Proc. und darüber erfordert, wird beim Verrühren mit nur 75 Proc. des letzteren binnen 10 bis 15 Minuten aller Zucker gefällt, und zwar primär als Trisaccharat, das aber binnen ein bis drei Stunden, unter Erweichung und Verflüssigung der anfangs festen und zähen Masse, in Bisaccharat übergeht. Statt des fertigen gelben Bleioxydes kann man auch solches in statu nascendi zur Anwendung bringen (WOHL, N. Z. 40, 110): man setzt zu einem Gemenge von 100 Theilen Melasse, 100 Theilen Wasser, und 140 Theilen Bleiweiss allmählich 70 Theile Kali oder Natron (nicht Ammoniak) von 50 Proc., wobei unter Verdickung quantitative Saccharatbildung erfolgt, indem gelbes Bleioxyd gebildet wird, das sich sofort mit dem Zucker verbindet; die angegebene Reihenfolge der Operationen und die Menge des Alkalis dürfen nicht abgeändert werden, da die Reaction sonst nicht erfolgt, oder unvollständig bleibt.

Das zweibasische Saccharat bildet sich auf die oben angegebenen Weisen aus dem dreibasischen, wird aber nach WOHL (D. Z. 25, 1125) am kürzesten dargestellt, indem man in eine alkalische Zuckerlösung so viel gelbes Bleioxyd oder basisches Bleicarbonat einrührt, dass sich auf einen Theil Zucker je ein Theil Alkali und PbO in Lösung befindet, und diese Flüssigkeit nun für sich, oder besser mit etwas Ansatzkrystallen fertigen Bisaccharates vermischt, unter öfterem Umrühren stehen lässt; nach kurzer Zeit fallen etwa 50 Proc. des Zuckers und 66 Proc. des Bleioxydes als Saccharat aus, und die gemäss der Gleichung $2\,C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,PbO + 2\,NaOH = C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,2\,PbO + C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,NaOH$ regenerirte alkalische Zuckerlösung vermag weiteres Bleioxyd zu lösen, so oft und so lange, bis aller Zucker gefällt ist. Man kann aber auch in die bis zuletzt schwach überschüssige, alkalische Zuckerlösung die berechneten Mengen PbO (oder kleine abwechselnde Mengen von Bleiweiss und Alkali) so langsam

und gleichmässig einrühren, dass das Saccharat Zeit behält, sich krystallinisch auszuscheiden; es setzt sich dann als grob-krystallinischer, rein weisser, in Wasser und in alkalischer Zuckerlösung unterhalb 50 bis 60° fast unlöslicher Sand zu Boden. Oberhalb 60° ist es in schwach alkalischen Flüssigkeiten leichter löslich; Kohlensäure zerlegt es leicht, besonders in Gegenwart kalter Zuckerlösung, wobei zuerst basisches und weiterhin neutrales Bleicarbonat ausfällt.

Berzelius (C. r. 8, 528), Mulder (J. pr. I, 19, 187), und Dubrunfaut (C. r. 32, 498) erhielten beim Digeriren einer Zuckerlösung mit überschüssigem Bleioxyd, wobei aller Zucker der Lösung gefällt wird, ein Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11} . 2PbO$; es krystallisirte in weissen Nadeln, zersetzte sich erst oberhalb 160°, und löste sich leicht in Bleizuckerlösung, nicht aber in Wasser. Nach Maumené enthält es noch 1 Mol. Krystallwasser. Das nämliche Saccharat gewann Weisberg (a. a. O.) durch Fällen einer mit Bleioxyd heiss gesättigten Zuckerlösung mit Alkohol, als weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche, in concentrirter wässeriger (nicht aber alkoholischer) Zuckerlösung leicht lösliche, krystallinische Masse.

Péligot schrieb seinem oben erwähnten Bisaccharate die Formel $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$ zu (A. 74, 103), und diese Verbindung entsteht nach Dubrunfaut auch, wenn man mit Bleioxyd oder mit ammoniakalischem Bleiessig versetzte Zuckerlösung längere Zeit in der Kälte stehen lässt, und nach Soubeyran (A. 43, 230), wenn man Zuckerkalklösung mit Bleiacetat fällt; Stromeyer (Z. 37, 947) erhielt sie in Gestalt eines weissen, in Wasser unlöslichen, in Essigsäure und Salpetersäure löslichen Krystallpulvers, als er eine wässerige Lösung von je einem Molecüle Calciummonosaccharat und Bleiacetat mit Alkohol fällte, oder eine Lösung von 50 Theilen Zucker und 8 Theilen Aetzkalk in 480 Theilen Wasser kochend mit einer solchen von 55,5 Theilen Bleiacetat in 80 Theilen Wasser vermischte.

Nach einer, schon Wohl (N. Z. 35, 174) bekannten, zuerst jedoch von Kassner (N. Z. 35, 166) veröffentlichten Vorschrift, entsteht dieses Saccharat auch, wenn man einen Theil einer Mischung von 1 Mol. Zucker und 2 Mol. Bleioxyd mit 2 Theilen Wasser einige Minuten auf dem Wasserbade gründlich durchrührt, den verdickten Brei 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, und schliesslich mit kaltem Wasser auswäscht; es bildet Warzen mikroskopisch feiner, radial angeordneter, schnee-

weisser Nadeln, oder schöne Sphärokrystalle, zeigt die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11} + 5H_2O$, verliert das Wasser bei 125°, und erleidet bei weiterem Erhitzen Zersetzung unter Abspaltung von Wasser aus dem Zuckermolecüle. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (in 10600 Theilen), leichter in heissem (in 2000 Theilen), und sehr leicht in verdünnten Säuren, in Zucker- und in Invertzucker-Lösung, welche letztere aber allmähliche Zersetzung einleitet, anscheinend unter Abscheidung eines amorphen Bleiglykosates. Durch Anwesenheit von Salzen wird die Löslichkeit in der Wärme nicht unbedeutend, in der Kälte aber kaum merklich erhöht; Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bewirken rasch und leicht vollständige Zerlegung.

Das nach KASSNER (N. Z. 39, 237 und 40, 181) beim Filtriren concentrirter Zuckerlösungen über Bleioxyd oder Bleioxydhydrat, und beim Digeriren mit diesen fertigen oder nascirenden Substanzen entstehende Saccharat, dürfte mit dem obigen identisch sein, ist aber nicht näher untersucht. Das Nämliche gilt für ein Saccharat, das SVOBODA (Z. 46, 107) durch Fällen von Zuckerlösung mit stark Magnesia-haltigem Bleiessig darstellte.

Fällt man eine wässerige Lösung von 1 Mol. Calciumbisaccharat und 2 Mol. Bleiacetat mit Alkohol, oder lässt man eine Lösung von 60 g Zucker und 45 g Bleiacetat in 400 ccm Wasser einige Tage mit überschüssigem Ammoniak stehen, so scheiden sich Krystallwarzen eines anderen, vermuthlich des einbasischen Saccharates ab, das jedoch STROMEYER (a. a. O.) nicht rein zu isoliren vermochte. WERNEKINCK (D. Z. 12, 1367) will die nämliche Verbindung erhalten haben, indem er 60procentige Zuckerlösung mit mässig viel Bleiglätte zwei Stunden unter stetem Umrühren im Dampfbade digerirte, und die Lösung einige Tage stehen liess; sie hatte die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.PbO + H_2O$, krystallisirte in Warzen weisser mikroskopischer Nadeln, und löste sich leicht in 20procentiger Zuckerlösung.

Kobalt-Saccharat scheint sich auf ähnliche Weise zu bilden, wie die entsprechende Verbindung der Glykose (HERZOG, Chz. 23, 627).

Uran-Saccharat entsteht nach GRAHAM (A. 121, 51) bei der Dialyse einer Uranoxyd-haltigen Zuckerlösung in Gestalt einer tief orangegelben Flüssigkeit; beim Stehen, rascher beim Erwärmen, gelatinirt es, bleibt aber auch in dieser Form ziemlich löslich in Wasser.

Didym-Saccharat. Durch eine alkalische Lösung von

Didymchlorid soll der Zucker quantitativ als unlösliches Saccharat abgeschieden werden. Näheres über diese, von DEGENER (Z. 33, 560) mitgetheilte Beobachtung ist nicht bekannt geworden.

Silber-Verbindung. Beim Lösen gleicher Theile ganz schwach alkalischen Rohrzuckers und Silbernitrates in kaltem Wasser entsteht nach MAUMENÉ (J. fabr. 28, 48) eine Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}.AgNO_3$; beim Erwärmen soll diese, unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser, in die Verbindung $C_{12}H_{28}O_{14}.AgNO_3$ (?) übergehen, eine farblose, glasige, optisch-inactive, schwach alkalische Masse, die sich erst bei 140° zersetzt, in neutraler oder saurer Lösung leicht in Glykonsäure, Hexenensäure, und Mannitsäure übergeht, und bei der Umsetzung mit Chlornatrium optisch-inactiven Zucker (Inaktose) liefert (?).

Quecksilber-Verbindung. Das Doppelsalz $2C_{12}H_{22}O_{11} + NaCl + HgCl_2$ scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer schwach alkoholischen Lösung seiner Bestandtheile in kleinen Krystallen aus; die siedende Lösung zersetzt sich, wobei Quecksilberchlorid und Ulminsäure gebildet werden, und der Rückstand entwickelt beim Calciniren Salzsäure und metallisches Quecksilber (BOULLAY, Bl. 12, 292).

Borax-Verbindung. Beim Verdunsten einer Lösung von Borax in Zuckerwasser scheiden sich grosse, farblose Krystalle ab, denen nach STÜRENBERG (A. ph. 18, 279) die Formel $3C_{12}H_{22}O_{11}.Na_2B_4O_7 + 4H_2O$ zukommt. Das analoge Doppelsalz $3C_{12}H_{22}O_{11}.CaB_4O_7 + 4H_2O$ beobachtete SUILLOT (Bl. II, 25, 346).

Kaliummetarsenit-Verbindung. Die Bildung einer solchen vermuthen BUCHNER und RAPP (B. 32, 2094).

Die Existenz der angeführten Metallverbindung erklärt es, dass die Gegenwart von Zucker die Fällung einer Anzahl von Metallen durch Alkalien oder Ammoniak verhindert (ROSE; PÉLIGOT, a. a. O.; LASSAIGNE, C. r. 14, 691; SCHNEIDER, Dissert. 1861; ROSZKOWSKI, C. 97, 680). Nach GROTHE (J. pr. I, 92, 175) ist dies vollständig der Fall: bei Eisenoxyd, Eisenoxydul, Wismuthoxyd, Bleioxyd, Cadmiumoxyd, und Kobaltoxydul; verlangsamt wird die Reaction: bei Kupferoxyd, Thonerde, Nickeloxydul, Uranoxydul, und grünem Chromoxyd. Von den primär entstehenden Verbindungen hat SCHNEIDER (a. a. O.) einige isolirt, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11}.5CuO + Na_2O$, $2C_{12}H_{22}O_{11}.Fe_2O_3 + 2Na_2O$, $2C_{12}H_{22}O_{11}.CdO + 4Na_2O$; beim Stehen an der Luft, beim Verdünnen und Concentriren der Lösungen, sowie beim Erwärmen zersetzen sie sich. HERZFELD und GOLDBACH fanden (Z. 45, 689), dass Eisenoxyd-

salze aus zuckerhaltiger Lösung durch Alkalien, Kalkhydrat, und Alkalicarbonate gar nicht, durch Kalk und Kohlensäure aber nur unvollkommen und schwierig gefällt werden, während die Fällung der Eisenoxydulsalze auf letztere Weise stets rasch und vollständig gelingt; es ergeben nämlich die Oxyd-, nicht aber die Oxydul-Salze, statt Eisencarbonates theilweise Oxydhydrat, das zwar in reiner und alkalihaltiger Zuckerlösung (auch frisch gefällt) unlöslich, in zuckerkalk-haltiger aber (besonders in der Wärme) leicht löslich ist, vielleicht weil ein complexes Eisen-Calcium-Saccharat entsteht. KAHLENBERG, der Lösungen, die auf 1 Mol. Zucker 1 Mol. $CuSO_4$ + 3 Mol. KOH, $^1/_2$ Mol. $CuSO_4$ + 2 Mol. KOH, und $^1/_2$ Mol. Bleizucker + 2 Mol. KOH enthielten, in verschiedenen Concentrationen auf ihr elektrisches Leitungsvermögen untersuchte, bestätigte, dass die Metalle in diesen nur zum kleinsten Theile in Form einfacher, zum grössten aber in Gestalt complexer Ionen von oft bedeutender Stabilität enthalten sind (Z. Ph. 17, 616); nach PETERS (Z. Ph. 26, 229) lassen sich aber freilich zwischen solchen complexen, in Lösung völlig beständigen Verbindungen, und gewöhnlichen, in Lösung gänzlich zerfallenen Doppelsalzen keine genügend scharfen Grenzen ziehen.

Wie PELLET feststellte (J. fabr. 18, 22), bleiben bei Fällung von Aluminiumsulfat in Gegenwart von Zucker, 11 bis 28 Proc. Thonerde in Lösung; es ist aber zu bemerken, dass der Zucker auch die Fällung mancher anderer, besonders der flockigen Niederschläge hindert, ohne dass dabei chemische Reaction eintritt, z. B. fast aller Phosphate, und des Berlinerblaues, obwohl dieses, wenn einmal fertig gebildet, nicht aufgelöst wird. In colloidaler Form hält concentrirte Zuckerlösung nach LOBRY DE BRUYN (B. 35, 3081) gelöst: Silberchromat aus $^1/_{10}$-n-Kaliumchromat und Silbernitrat, Chlorsilber aus $^1/_{10}$-n-Lösungen der Componenten, und Schwefel aus 0,4-n-Thiosulfat und Salzsäure; erst bei längerem Stehen, beim Erwärmen, oder beim Verdünnen (von 65 auf 50 oder 25 Proc. Zucker) erfolgt Trübung.

Nach SIQUEIRA (Z. 41, 284) wird durch Zuckerzusatz auch die Reaction zwischen Gyps und Soda verzögert, und zwar sowohl in der Wärme als in der Kälte; der nämliche Einfluss macht sich in verschiedenem Grade auch bei anderen Umsetzungen geltend, z. B. bei jenen des citronensauren, akonitsauren, und salpetersauren Natriums mit Gyps, des asparaginsauren Calciums mit Soda, Chlornatrium, Natriumnitrat, und Natriumcitrat, sowie des

glykonsauren Calciums mit Soda, essigsaurem, citronensaurem, oder schwefelsaurem Natrium. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte auch JESSER (Ö. 23, 282).

Reactionen, über deren Beeinflussung durch Zucker bisher noch nichts Näheres ermittelt werden konnte, sind: die Verlangsamung der Umsetzung zwischen Natriumsulfit und Sauerstoff (YOUNG, Am. 24, 297), das Gelöstbleiben von Cholin auf Zusatz alkoholischen Platinchlorides (STRUVE, F. 41, 544), und die Verhinderung der Farbenreaction zwischen Nitraten und Diphenylamin (KASERER, C. 1903, 737).

7. Nachweis und Bestimmung des Rohrzuckers.

a) Rohrzucker allein, qualitativ.

Charakteristische qualitative Reactionen auf Saccharose sind wenig bekannt, und in der Regel lässt sich eine Zuckerart nur dann bestimmt mit Rohrzucker identificiren, wenn es mittelst Fällung durch Kalk, Baryt, oder Strontian, durch Dialyse, oder durch ähnliche Mittel gelingt, sie in Substanz abzuscheiden, und ihre physikalischen Eigenschaften (Krystallform, Rotation u. s. f.) festzustellen; aber auch die optische und chemische Prüfung des durch Inversion mittelst Säuren und Invertins zu erhaltenden Productes kann als Hülfsmittel dienen, insbesondere lässt sich nach BOURQUELOT (C. r. 133, 690; J. ph. VI, 18, 241) die Polarisation oder Titration der invertirten Lösung, oder die schon wiederholt erwähnte Osazon-Methode MAQUENNE's anwenden, nach der aus 1 g invertirten Rohrzuckers genau 0,71 g Osazon erhalten wird (C. r. 112, 799).

Der mikrochemische Nachweis von Rohrzucker nach der älteren Methode von SACHS (Erwärmen der Schnitte mit einem Tropfen verdünnter Säure und sodann mit FEHLING'scher Lösung) ist nach SCHULZE (H. 27, 267) und HOFFMEISTER (Chz. 22, R. 160) schon an sich wenig zuverlässig, und ganz unbrauchbar, falls gleichzeitig andere hydrolysirbare Kohlenhydrate, oder Glykose und Invertzucker zugegen sind, denn die vorgeschriebene quantitative Ausfällung letzterer mittelst FEHLING'scher Lösung gelingt nicht. HOFFMEISTER (a. a. O.), GRÜSS (Z. 48, 333), und BOURQUELOT (a. a. O.) empfehlen daher die Anwendung von Invertin: man legt die Schnitte zwei bis drei Stunden in einige Tropfen concentrirter Invertinlösung ein, und erhitzt dann mit einem

Tropfen FEHLING'scher Lösung zum Sieden, wobei sich noch 0,01 Proc. Rohrzucker sicher erkennen lässt; Abwesenheit anderer, gleichfalls durch Invertin veränderlicher Kohlenhydrate, ist aber auch hier Voraussetzung.

Nach REICH (J. pr. I, 43, 70; Z. 6, 223) soll eine alkalische Lösung von Kobaltnitrat nur beim Kochen mit reiner Rohrzuckerlösung einen anfangs violetten, später grünen Niederschlag ergeben. PAPASOGLI fand, dass noch eine schwach alkalische Zuckerlösung von 0,002 Proc., zu fünfprocentiger Kobalt- oder Nickel-Nitratlösung gesetzt, beim Aufkochen eine beständige violette bezw. grüne Färbung, und weiterhin ebensolche Fällung giebt, und zwar auch in Gegenwart von Glykose (Bl. Ass. 13, 68; Z. 45, 700; C. 98b, 991); gemäss einer von HERZOG (Chz. 23, 627) ausgeführten Nachprüfung ist aber die Reaction unzuverlässig und analytisch unbrauchbar. MAUMENÉ empfiehlt (eine schon 1843 von ELSNER in LIEBIG's Laboratorium gemachte Beobachtung wieder aufnehmend), eine mit der zu untersuchenden Zuckerlösung benetzte Porcellanplatte auf ein siedendes Wasserbad zu legen und einige Tropfen einprocentiger Arsensäurelösung auffliessen zu lassen, worauf, auch noch bei grosser Verdünnung, eine anfangs rothe, später prachtvoll purpurne Färbung eintritt. Ebenso soll beim Stehen von Zuckerlösung mit Molybdänsäure, im Dunkeln langsam, im Lichte rasch, eine intensiv blaue Färbung auftreten, die deutlicher und rascher erhalten wird, wenn man mit Ammonium-Molybdat einige Minuten erwärmt; sie rührt von einem niederen Molybdänoxyde (M_2O_3, M_3O_8?) her, deren es eine ganze Anzahl giebt (KLASON, B. 34, 158; GUICHARD, C. r. 131, 388; BAILHACHE, C. r. 133, 1210), tritt aber, wie schon bei Beschreibung der d-Glykose angegeben, auch bei dieser und bei anderen Zuckerarten ein, ist also keineswegs für Rohrzucker charakteristisch (EDER, M. 6, 495; KRASSER, M. 7, 689; MUTHMANN, A. 238, 108; MASCHKE, F. 12, 384; MARCHETTI, Chz. 23, R. 59; COTTON, C. 98, 130; KONINGH, C. 99b, 230). Die Fähigkeit des Rohrzuckers, in heisser concentrirter Lösung neutrale Kupfersulfatlösung ziemlich rasch zu metallischem, krystallinisch ausfallendem Kupfer zu reduciren (MONNET, Bl. III, 1, 83), liefert gleichfalls kein zu seiner Erkennung geeignetes Mittel; das Nämliche gilt von der Reaction mittelst Resorcin und FEHLING'scher Lösung nach FISCHER und JENNINGS (Bl. 27, 1360).

Sehr scharfe, zwar nicht charakteristische, aber zum Nach-

weise der Saccharose — sobald erst deren Anwesenheit feststeht — ausserordentlich dienliche Methoden, beruhen auf den Farbenreactionen der Zersetzungsproducte des Zuckers, besonders des Furols und der Humusstoffe. Bei der Destillation mit Salzsäure giebt zwar der Rohrzucker nur 0,2 bis 0,3 Proc. Furol (WHEELER und TOLLENS, A. 254, 333; CHALMOT, C. 93, 470), und auch bei der Einwirkung anderer Säuren, sowie beim Erhitzen des Zuckers entstehen nur geringe Mengen dieses Körpers, immerhin reicht aber z. B. in letzterem Falle noch das aus $^1/_{20}$ mg abgespaltene Furol hin, um mit essigsaurer Xylidinlösung deutliche Rothfärbung zu erzeugen (SCHIFF, B. 20, 541).

Versetzt man die alkalischen Lösungen gewisser Phenole mit Zucker, fügt Salz- oder Schwefelsäure bei, und erwärmt vorsichtig, so erhält man, wie zuerst REICHL (D. 235, 232) und IHL (Chz. 9, 231) zeigten, folgende Färbungen: mit α-Naphtol eine rothviolette bis stark violettblaue, mit β-Naphtol eine gelbgrün fluorescirende, mit Resorcin eine feuerrothe, mit Pyrogallussäure eine weinrothe, und mit Phloroglucin eine gelbrothe; diese rühren wohl weniger vom Furol her (UDRÁNSZKY, H. 12, 377), als von den Huminsubstanzen (MÜLLER und OHLMER, D. Z. 17, 419). Die nämlichen Färbungen erzielten mit Phloroglucin HÖHNEL (Chz. 15, R. 258), und mit Resorcin RAYMAN (C. 87, 622); Thymol erzeugt eine zinnoberrothe Lösung, die mit Wasser eine rothviolette Fällung giebt (MOLISCH, M. 7, 198), alkoholische Diphenylaminlösung färbt sich unter denselben Bedingungen erst gelbgrün, dann roth, violett, und zuletzt himmelblau (IHL, Chz. 9, 451), und Menthol sowie Campher in schwefelsaurer Lösung intensiv rosenroth (NEITZEL, D. Z. 19, 441; LINDO, Mon. 1887, 1087); die Gegenwart kleiner Mengen Nitrate wirkt in letzterem Falle nicht störend, was für manche Zwecke der Praxis ein werthvoller Vortheil ist.

Mittelst Resorcin lässt sich nach PLAHN (C. Z. 10, 141) noch 0,001 Proc. Rohrzucker nachweisen, wenn man 10 ccm Zuckerlösung und 5 ccm absolut alkoholischer zehnprocentiger Resorcinlösung mischt, und vorsichtig 1 bis 2 ccm concentrirte Schwefelsäure unterschichtet: an der Berührungsstelle entsteht die für Fruktose charakteristische Reaction, ein gelber bis ziegelrother Ring, der sich allmählich weinroth bis tief blutroth färbt.

Die α-Naphtol-Reaction wurde besonders von SANDMANN (D. Z. 13, 564), MÜLLER und OHLMER (D. Z. 17, 419), sowie RAPP

und BESEMFELDER (D. Z. 17, 537) studirt. Nach SANDMANN bringt man in ein Reagensglas zehn Tropfen alkoholischer 16 procentiger (im Dunkeln aufzubewahrender) α-Naphtollösung, fünf bis sechs Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit, und 0,5 ccm Alkohol, schüttelt um, und lässt, den Rand des schräg gehaltenen Gläschens entlang, vorsichtig 1 ccm concentrirte Schwefelsäure zufliessen; diese sammelt sich auf dem Boden, und an der Berührungsstelle entsteht eine violette Zone. MÜLLER und OHLMER empfehlen, in ein mit passenden Marken versehenes Reagensglas 2 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit, sodann, mittelst eines Tropfgläschens, fünf Tropfen reiner alkoholischer 20 procentiger α-Naphtol-Lösung, und erst schliesslich 10 ccm concentrirte, völlig reine Schwefelsäure zu bringen, und kräftig umzuschütteln; da schon Spuren Salpetersäure störend wirken, besonders bei der Untersuchung verdünnter Lösungen, so ist die Anwendung ganz reiner Schwefelsäure durchaus nothwendig; die Gegenwart von Calciumsalzen, Chloriden, Ammoniak, und organischen Stoffen (die keine Kohlenhydrate sind) schadet dagegen nicht. Enthält die Lösung 0,1 Proc. Saccharose, so stellt sich sofort intensive rothviolette Färbung ein, und bei 0,01 Proc. rothweinähnliche Färbung; bei 0,001 Proc. wird erst nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute, bei 0,0005 Proc. nach einigen Minuten, helle Rosafärbung bemerklich. Aber selbst bei 0,00001 Proc. tritt nach THIELE (D. Z. 17, 456) noch deutliche, beim Stehen nachdunkelnde Rosafärbung hervor, wenn man zu 0,5 ccm der Lösung nur einen Tropfen der α-Naphtol-Lösung und 2 ccm concentrirter Schwefelsäure setzt, und umschüttelt; sicherer noch fanden RAPP und BESEMFELDER die Abänderung, die Schwefelsäure in das Flüssigkeitsgemisch durch ein Haarröhrchen von unten eintreten zu lassen, wobei sich an der Berührungsfläche der Schichten ein violetter Ring, und selbst bei 0,00001 Proc. Zuckergehalt nach längerem Stehen noch eine schwach, aber deutlich lila gefärbte Zone bildet. PELLET und GIESBERS endlich empfehlen (S. ind. 56, 582), zuerst die Schwefelsäure in das Reagensglas einzubringen, dann vorsichtig die Zuckerlösung, und schliesslich zwei bis drei Tropfen frisch bereiteter alkoholischer α-Naphtollösung zuzugeben, und hierauf zu mischen, wobei noch 0,005 g Zucker in einem Liter Lösung durch roth-violette Färbung auf das Deutlichste erkennbar sind.

Auf die Entstehung von Furol sind nach WENDER (Chz. 17, 950; C. 94, 231) auch die Farbenreactionen zurückzuführen, die

sich beobachten lassen, wenn man gewisse Alkaloide (einen Theil) mit Rohrzucker (sechs bis acht Theilen) zusammenbringt, und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure beifügt. Morphin färbt sich dabei nach SCHNEIDER (P. 147, 128) purpurroth, nach WEPPEN (F. 13, 454) weinroth, nach HESSE (A. 234, 253) violettroth, und diese Farbe geht allmählich in Violett, Blaugrün, und Gelb über; Codeïn färbt sich purpurroth-violett-braun (SCHNEIDER, a. a. O.; WEPPEN, a. a. O.), Aconitin nach WEPPEN orangegelb, nach SCHNEIDER rosaroth-violett-braun, Veratrin gelb-grün-blau (WEPPEN), Imperatorin gelb-grün-braun-roth-violett (FRAGNER, B. 21, 3287), Jervin grün-blau (DRAGENDORFF), Cevidin rostbraun (BOSETTI, A. ph. III, 21, 81), Narkotin grünlichgelb-braungelb-braunviolett-blauviolett (WANGERIN, C. 1903b, 772), Yohimbin gelbroth bis lebhaft röthlich (MEILLÈRE, J. ph. VI, 18, 385), u. s. f. Verschiedene dieser Reactionen stehen jedoch nicht bestimmt fest, so z. B. behauptet JÜRGENS (Chz. 10, 15), dass völlig reines Aconitin gänzlich farblos bleibe; ein Gehalt der Schwefelsäure an Eisenverbindungen ist nach HESSE (a. a. O.) ebenfalls von Einfluss, und verursacht z. B. bei Morphin Abschwächung der Färbung.

Ein eigenthümliches Verfahren zum Nachweise von Spuren Rohrzucker in sehr verdünnten Lösungen hat SCHWARTZKOPFF vorgeschlagen (N. Z. 29, 3); die Lösung wird nämlich in einer Platinschale verdampft, die man hierauf vorsichtig bis etwa 200° erhitzt: hierbei bilden sich, je nach der Menge des Zuckers, mehr oder minder breite und intensiv gefärbte Ringe von Caramel, die bei weiterem Erhitzen in glänzend schwarze Zuckerkohle übergehen.

Rübenzucker und Rohrzucker von einander zu unterscheiden, ist, wenn beide in völlig gereinigter Gestalt vorliegen, nicht möglich, und bei ungereinigten Zuckern sind die physikalischen Kennzeichen (Aussehen, Geruch, Geschmack) rascher festzustellen, als die chemischen; bei halb gereinigten Zuckern kann man sich nach VOGEL (A. ph. III, 21, 848), durch Nachweis von Ammoniakverbindungen mittelst NESSLER's Reagens, oder von Nitraten mittelst Diphenylaminlösung behelfen, da diese Substanzen meist nur im Rübenzucker in erkennbaren Mengen vorkommen sollen (?); nach PELLET ist es auch zuweilen von Nutzen, das Verhältniss von Kali zu Natron in den Aschen zu bestimmen, da dieses bei Rübenzuckern 3 bis 5:1, bei Rohrzuckern aber 9 bis 15:1 sein soll (S. ind., 48, 166).

Die sehr bestimmt lautenden Angaben PHIPSON's über die Verschiedenheit, und namentlich die ungleiche Invertirbarkeit von Rohr- und Rübenzucker (S. C. 27, 312), sind nach PEDEN (S. C. 27, 380), sowie O'SULLIVAN und STERN (S. 69, 1691) völlig falsch und unbegründet.

b) Rohrzucker allein, quantitativ.

Gährungs-Methode. Die älteste, von LAVOISIER schon 1793 vorgeschlagene Methode zur quantitativen Zuckerbestimmung ist die Gährungsmethode, die von PELOUZE und DUBRUNFAUT (C. r. 32, 429) weiter ausgebildet wurde, wobei ursprünglich der entstandene Alkohol, später die Kohlensäure zur Bestimmung kam. Das Verfahren ist zwar, wenn man stets unter den nämlichen genau zu beobachtenden Bedingungen arbeitet, zuverlässig (JODLBAUER, Z. 38, 308), erfordert aber eine lange Zeitdauer (bei 34° nach JODLBAUER 40 Stunden), und findet deshalb nur beschränkte Anwendung, nach PELLET z. B. auf Colonialmelassen (Bl. Ass. 16, 1180), betreffs derer jedoch die abenteuerlichen Angaben von ZAMARON (Bl. Ass. 15, 1146) ganz irrthümlich sind. Die Mengen Kohlensäure und Alkohol, die man nach den Verfahren von JODLBAUER, PASTEUR, und anderen Forschern erhält, sind schon weiter oben angegeben worden.

Aräometrische Methode. Der procentische Zuckergehalt reiner Lösungen kann durch Feststellung ihres specifischen Gewichtes mittelst Aräometer oder Pyknometer bestimmt werden; auf die einschlägigen Tabellen, insbesondere auf jene, die auch die Correctionen der Ablesungen bei wechselnden Temperaturen enthalten, wurde bereits im Vorhergehenden hingewiesen. Erwähnt sei, dass das erste „Procent-Saccharometer", bei 14° R. = 17,5° C. die Anzahl Kilo Zucker in 100 Kilo Lösung anzeigend, 1835 von BALLING construirt, und 1839 beschrieben wurde; ein bei 15° C. die Anzahl Kilo Zucker in 100 Litern Lösung anzeigendes Instrument erdachte (unabhängig von BALLING ?) 1841 VANDEVELDE in Gent, und berechnete auch eine Tafel für die Temperatur-Correctionen bis 84° C.

Ueber den Einfluss, den die Anwesenheit fremder Stoffe auf das specifische Gewicht der Zuckerlösungen ausübt, liegen ausser den ersten Bestimmungen BALLING's (Z. 10, 413) einige Versuche von BODENBENDER und STEFFENS vor (Z. 31, 812):

	Zucker	Salz	Wasser	Grade Brix berechnet	Grade Brix gefunden
Chlorkalium	5	1	94	6,26	6,64
	10	2	88	12,53	13,21
	20	4	76	25,29	26,34
Chlornatrium	5	1	94	6,39	6,89
	10	2	88	12,80	13,60
	20	4	76	25,62	27,23
Chlorbaryum	5	1	94	6,92	7,08
	10	2	88	13,85	14,48
	20	4	76	27,77	29,18
Magnesiumsulfat	5	1	94	6,60	7,40
	10	2	88	13,21	14,89
	20	4	76	26,46	29,74
Kaliumcarbonat	5	1	94	6,45	7,07
	10	2	88	12,91	14,21
	20	4	76	25,85	28,29
Natriumcarbonat	5	1	94	6,51	7,65
	10	2	88	13,04	15,08
	20	4	76	26,12	29,73
Natriumcarbonat	5	0,5	94,5	5,76	6,29
	10	1,0	89,0	11,50	12,53
	20	2,0	78,0	23,07	24,96
Natriumcarbonat	5	0,25	94,75	5,38	5,88
	10	0,50	89,50	10,76	11,27
	20	1,00	79,00	21,53	22,37

Die Unterschiede der berechneten und der beobachteten Zahlen sind theils durch die Differenz der specifischen Gewichte des Zuckers und der Salze, theils durch Contraction der Lösung verursacht; eine solche wurde von allen den untersuchten Salzen bewirkt, und zwar in folgender Reihe ansteigend: Chlorbaryum, Chlorkalium, Chlornatrium, Kaliumcarbonat, Magnesiumsulfat, und Soda.

Den Einfluss der Chloride des Kaliums, Natriums, Lithiums, Calciums, Baryums, Strontiums, und Magnesiums hat auch Farnsteiner geprüft (B. 23, 3571), jedoch nur für eine kleine Zahl von Lösungen.

Umfassende (theilweise auch synthetische) Versuche hinsichtlich der in colonialen Syrupen und Melassen vorkommenden Salze und Nichtzuckerstoffe stellte Prinsen-Geerligs an (D. Z. 28, 443); sie ergaben, dass alle diese Substanzen ein weitaus höheres specifisches Gewicht als der Zucker haben, so dass im Mittel ein

Theil von ihnen 1,6 bis 1,7° Bx. entspricht, und daher die durch einfache Spindelung bestimmten Zahlen für Trockensubstanz und Reinheit völlig irreführen. Um sie auch nur für Zwecke der grossen Praxis vergleichbar zu machen, hat man bei stets genau gleichbleibenden Concentrationen und Temperaturen zu arbeiten, oder Temperatur-Correctionen anzubringen.

Polarisations-Methode. Die Bestimmung des Zuckergehaltes einer Substanz aus dem Drehungsvermögen ihrer Lösungen gründet sich auf die von Biot (C. r. 10, 264; 16, 619) aufgestellten, von Clerget (C. r. 16, 1000; 22, 1138; 23, 256) näher ausgearbeiteten, und 1848 von einer Commission der Pariser Akademie unter Regnault's, Arago's, und Babinet's Vorsitz bestätigt gefundenen Sätze (C. r. 26, 240), dass die Ablenkung der Polarisationsebene der Länge der Flüssigkeitsschichte, und der Concentration der Lösung proportional ist. Letztere Annahme trifft allerdings, wie bereits weiter oben erwähnt, für Rohrzucker nicht genau zu, da seine specifische Rotation mit steigender Concentration etwas abnimmt; die Unterschiede sind jedoch so gering, dass sie bei den in der Praxis üblichen Bestimmungen in der Regel vernachlässigt, oder durch empirische Correcturen ausgeglichen werden.

Der zumeist benutzte Saccharimeter ist jener nach Soleil-Ventzke-Scheibler's Principien, dessen Einrichtung und Gebrauch, namentlich in den verschiedenen, von Schmidt und Haensch erdachten Modificationen (Farbenapparat, Halbschattenapparat, u. s. f.), hier als bekannt vorausgesetzt werden muss; ebenso kann betreffs der Fehlerquellen hier nur auf die wichtigsten verwiesen werden, nämlich auf die durch wechselnde Art, Beständigkeit und Intensität der Lichtquelle, durch Spannungen des Lampencylinder-Glases, sowie durch Pressungen der Deckgläschen, und durch Färbungen der Lösung bedingten (Anders, Z. 16, 582; Scheibler, Z. 19, 50; Degener, Z. 32, 861; Holzer, B. 15, 1932 und Z. 32, 955). Für empfindliche Augen sind auch die Differenzen der Rotationsdispersion schon bei 16- bis 20procentigen Lösungen zuweilen von merklichem Einflusse (Howeg, D. Z. 20, 390). Die Theilung an der Scala der in Deutschland noch fast ausschliesslich üblichen Instrumente war bisher, nach einem Vorschlage Ventzke's (s. Brunner, Z. 11, 16), Oswald's (Z. 16, 10), und Scheibler's (Z. 17, 22) eine solche, dass 26,048 g Zucker, bei 17,5° C. in der Luft mit Messinggewichten gewogen, zu 100 ccm gelöst, bei einer Röhrenlänge von 200 mm, die Polarisationsebene

bei 17,5° C. um 100° drehen, so dass jeder Theilstrich der Scala einer Zuckermenge von 0,26048 g in 100 ccm Lösung entspricht. Man findet daher die Concentration einer Lösung, d. h. die Anzahl Gramme Zucker in 100 ccm, indem man die Lösung in einem 200 mm langen Rohre in den Apparat einlegt, und die an der Scala abgelesene Ablenkung mit 0,26048 multiplicirt; der Procentgehalt, d. h. die Anzahl der Gramme Zucker in 100 g der Lösung, wird bestimmt, indem man von der letzteren 26,048 g abwiegt, mit Wasser zu 100 ccm verdünnt, und die Ablenkung dieser Flüssigkeit in einem 200 mm langen Rohre beobachtet. Um bei genauen Untersuchungen der Vermehrung der specifischen Drehung bei abnehmender Concentration Rechnung tragen zu können, hat SCHMITZ (Z. 28, 63) eine Interpolationsformel berechnet: $\alpha_D = 66,541 - 0,0084153\, c$, der nachstehende, seiner Tabelle entnommene Zahlen entsprechen:

Abgelesene Saccharimeter-grade	Corrigirte Saccharimeter-grade	Concentration corrigirt	Concentration uncorrigirt	Differenz
1	1,00	0,261	0,260	0,001
5	4,98	1,302	1,298	0,004
10	9,97	2,605	2,597	0,008
15	14,96	3,907	3,896	0,011
20	19,95	5,210	5,196	0,014
25	24,94	6,512	6,496	0,016
30	29,93	7,814	7,796	0,018
35	34,92	9,117	9,097	0,020
40	39,92	10,419	10,398	0,021
45	44,92	11,722	11,701	0,021
50	49,92	13,024	13,003	0,021
55	54,92	14,326	14,305	0,022
60	59,92	15,629	15,608	0,021
65	64,92	16,931	16,912	0,019
70	69,93	18,234	18,216	0,018
75	74,94	19,536	19,519	0,017
80	79,95	20,838	20,824	0,014
85	84,96	22,141	22,130	0,011
90	89,97	23,443	23,435	0,008
95	94,98	24,746	24,742	0,004
100	100,00	26,048	26,048	0,000

Zwischen den Theilstrichen 17 bis 84 unterscheiden sich die corrigirten Zahlen von den am Instrumente abgelesenen, um 0,05 bis 0,08; bei schwachen Ablenkungen, unter 17°, und bei sehr starken, über 84°, fällt daher die Correction, die man bei mittlerer Con-

centration zu 0,1 annehmen kann, ausser Betracht. In der Regel werden übrigens die Scalen der käuflichen Polarisationsapparate in ihren Hauptpunkten mittelst aliquoter Theile des Normalgewichtes Rohrzucker oder mittelst entsprechender Normal-Quarzplatten direct graduirt, wodurch die Notwendigkeit besonderer Correcturen gänzlich entfällt.

Das Normalgewicht 26,048 g bezog sich, wie in neuerer Zeit namentlich LANDOLT (Z. 41, 518) wieder hervorhob, auf MOHRsche Cubikcentimeter, und nicht auf wahre; ein bei 17,5° geaichtes wahres 100 ccm-Kölbchen erfordert bloss 25,999 oder rund 26 g Zucker, um eine Ablenkung von + 100° zu ergeben. NASINI und VILLAVECCHIA (Ö. 21, 58) fanden bei ihren Untersuchungen, wenn das Drehungsvermögen einer 1 mm dicken Quarzschicht bei 20° C. 21,67° gesetzt wird, die fast genau übereinstimmende Zahl 26,015 g für wahre Cubikcentimeter; VAN KERCHOVE (S. B. 25, 404) giebt für ein bei 15° geaichtes wahres 100 ccm-Kölbchen 25,987 g an, und bei Reduction auf den luftleeren Raum für ein in diesem graduirtes ebensolches Kölbchen 26,015 g.

Neueren internationalen Bestimmungen gemäss wird, nach Interpretation der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (Z. 51, 542), der Hundertpunkt des Saccharimeters festgestellt, indem man bei 20° im 200 mm-Rohre eine Lösung polarisirt, die bei 20° in 100 ccm 26 g reinen Zucker (in Luft von 0,0012 Dichte mit Messinggewichten von 8,4 Dichte gewogen) enthält, oder, wenn im luftleeren Raume gewogen, 26,016 g; hierbei gilt 1 ccm als Volum von 1 g Wasser bei 4°, im luftleeren Raume gewogen. HERZFELD hat jedoch darauf aufmerksam gemacht (Z. 49, 1), dass dem Normalgewichte 26,048 g für $\frac{17^0}{17^0}$, nicht ein solches von 26 g, sondern eines von 26,0104 g für $\frac{20^0}{4^0}$, oder von 25,987 g für $\frac{20^0}{20^0}$ entspricht. Ferner bemerkt SACHS mit Recht (Chz. 25, 499; S. B. 29, 465; Z. 53, 654), dass, wenn man, einem ebenfalls international angenommenen Vorschlage DUPONT's folgend, bei 4° geaichte Kölbchen ohne weitere Correctur bei 15 oder 20° benutzt, zwar 26 g Zucker zur Ablesung von + 100° führen, die Dichte der Lösung hierbei aber nicht mehr die von VENTZKE ursprünglich gewollte und viele Vortheile bietende von 1,1 ist, vielmehr für $\frac{20^0}{4^0}$ 26,646 g, und falls der luftleere Raum in Betracht kommt, 26,94 g Zucker erforderlich wären, um diese zu erreichen; ebenso

hebt SCHÖNROCK hervor (Z. 51, 826), dass 100 ccm nach jenem Vorschlage, also als Volum von 100 g Wasser von 4°, oder von 99,823 g Wasser von 20° in der Luft mit Messinggewichten abgewogen, 100,106 wahren Cubikcentimetern gleich sind, sich also sowohl von 100 MOHR'schen Cubikcentimetern unterscheiden (Volum von 100 g Wasser bei 17,5°, in Luft mit Messinggewichten gewogen, = 100,235 wahren Cubikcentimetern), als auch von 100 wahren Cubikcentimetern (Volum von 100 g Wasser bei 4° im luftleeren Raume abgewogen, oder von 99,717 g Wasser bei 20°, in Luft mit Messinggewichten gewogen). In dieser Hinsicht dürften daher weitere Abänderungen der bisherigen internationalen Beschlüsse unvermeidlich sein; DUPONT empfiehlt, zugleich mit solchen auch noch ein neues Normalgewicht von 20 g zur Einführung zu bringen (Z. 53, 654), doch dürfte dieser Vorschlag in absehbarer Zeit kaum Aussicht auf Verwirklichung haben.

Die Praxis hat bisher, trotz der entgegenstehenden internationalen Beschlüsse, noch vielfach, und in den Zuckerfabriken fast ausnahmslos, die MOHR'schen Cubikcentimeter und das entsprechende Normalgewicht 26,048 unverändert beibehalten. Ist der Zuckergehalt (Z) einer Lösung nicht 26,048 g in 100 ccm, sondern erreicht er nur 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 Proc. dieses Normalgewichtes, so beträgt die Polarisation (P) der Lösung statt 100° nur 90,031, 80,056, 70,072, 60,082, 50,086, 40,082, 30,072, 20,056, 10,031°, und allgemein gelten die Beziehungen:

$$Z = P - 0{,}0000344\ (100 - P) . P, \text{ und}$$
$$P = Z + 0{,}0000344\ (100 - Z) . Z$$

(HAMMERSCHMIDT, Z. 41, 157).

Sollen die Angaben der VENTZKE'schen Scala in Kreisgrade umgerechnet werden, so ist zu berücksichtigen, dass eine Lösung von 26,048 g Zucker in 100 ccm, die an dieser Scala den Strahl j (Jaune moyen) um 100 Theilstriche ablenkt, in einem Apparate mit Kreistheilung, und bei Anwendung von Natriumlicht, eine Drehung des Strahles D um 34,65° hervorbringt. Nach Beobachtungen von RATHGEN, und aus der Formel von TOLLENS (B. 9, 1403; 17, 1751), ergiebt sich nach LANDOLT (B. 21, 196; Z. 38, 31 und 41, 518), dass

1° VENTZKE (Strahl j) = 0,3465 ± 0,0005 Kreisgraden (Strahl D)
1° VENTZKE (Strahl j) = 0,3910 Kreisgraden (Strahl j),

und nach genauen Untersuchungen von RIMBACH (B. 27, 2282; Z. 44, 985), dass für $c = 5$ bis 25, und für Natrium-, Gas-, Petroleum-, und durch Kaliumbichromat gesichtetes AUER-Licht,

1° VENTZKE = 0,3440 Kreisgraden ist. Dieser Umrechnungsfactor für Saccharose kann auf andere Zuckerarten von abweichender Rotationsdispersion nicht ohne Weiteres übertragen werden, und ist auch etwas veränderlich mit der Concentration; bezieht man diese nicht auf MOHR'sche, sondern auf wahre Cubikcentimeter, so entspricht nach SCHÖNROCK 1° Ventzke (Strahl *j*) genau 0,3468 + 0,0002 Kreisgraden (Strahl *D*).

Schon zur Zeit, als auf Grund der weiter oben besprochenen Untersuchungen von MITSCHERLICH, BERTHELOT, TUCHSCHMID, HESSE u. A., noch allgemein vorausgesetzt wurde, dass die Temperatur das Drehungsvermögen des Rohrzuckers an sich nicht, oder doch kaum merklich beeinflusse, nahm man wahr, dass dennoch die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Ablenkungen einer gegebenen Lösung merkliche Unterschiede aufweisen, deren Grund man in Veränderungen des Volumens der Zuckerlösung, der Kölbchen, und der Glas- und Metallbestandtheile der Beobachtungsröhre suchte. Nach MATEGCZEK (Z. 25, 877) zeigt z. B. eine bei 17,5° bereitete Normallösung bei anderen Temperaturen folgende Ablenkungen:

Temperatur	Polarisation	1° = Gramm Zucker in 100 ccm Lösung
10	100,17	0,260 04
11	100,14	0,260 10
12	100,12	0,260 16
13	100,10	0,260 22
14	100,08	0,260 28
15	100,05	0,260 34
16	100,03	0,260 39
17	100,01	0,260 45
17,5	100,00	0,260 48
18	99,99	0,260 51
19	99,96	0,260 57
20	99,94	0,260 64
21	99,91	0,260 71
22	99,88	0,260 78
23	99,85	0,260 86
24	99,83	0,260 93
25	99,80	0,261 00
26	99,77	0,261 08
27	99,74	0,261 16
28	99,71	0,261 24
29	99,68	0,261 32
30	99,65	0,261 39

Aehnliche, im Einzelnen nicht immer correcte, im Ganzen aber zutreffende Beobachtungen stellten auch WACHTEL (Ö. 16, 42), und später WARTZE (D. Z. 16, 503), GRAVIER (Bl. Ass. 11, 1), JOSSE (Bl. Ass. 11, 260), BEAUDET (S. ind. 48, 449), und Andere an, und folgerten demgemäss, dass man das Auffüllen der Kölbchen auf 100 ccm, sowie das Füllen und Schliessen der Beobachtungsröhren stets bei genau der nämlichen Temperatur vorzunehmen habe wie die Polarisation, da anderenfalls Fehler zu Tage treten, die sie selbst auf 0,2 bis 0,3°, HERZFELD und DRENCKMANN (Z. 47, 562), SACHS und XHONNEUX (Z. 46, 264), sowie KOVAR (Ö. 30, 642) aber auf 0,3 bis 0,6°, ja 0,65° bezifferten.

Nach Feststellung der Veränderlichkeit von α_D unter dem Einflusse der Temperatur durch SCHÖNROCK, unterwarf LANDOLT (1898) die Fehlerquellen bei der Polarisation des Zuckers einer neuerlichen eingehenden Discussion. Beobachtet man die Normallösung in einer Glasröhre, so bewirkt eine Temperaturerhöhung um 10° folgende Veränderungen der Drehung: 1. durch Vergrösserung der Röhrenlänge eine Zunahme von +0,01°, die praktisch ohne Bedeutung bleibt; 2. durch Verminderung der Concentration der Lösung, deren Ausdehnungs-Coëfficient bei etwa 20° 0,000291 ist, eine Abnahme um —0,29°; 3. durch Verminderung der specifischen Drehung des Zuckers eine Abnahme um —0,21°; 4. durch Vergrösserung der specifischen Drehung des Quarzes eine Abnahme um —0,15°. Wie man sieht, addiren sich im vorliegenden Falle alle die verschiedenen Einflüsse, und ihre Summe beträgt —0,65°; man kann also den Hundertpunkt, auf ±0,03° genau, mittelst einer Normalzuckerlösung nur unter ganz besonderen und in jeder Hinsicht auf das Genaueste einzuhaltenden Vorsichtsmaassregeln bestimmen, nämlich wenn die Temperatur der zubereiteten und der im Rohre befindlichen Lösung, sowie die Temperatur der Keilcompensation des Polarimeters höchstens um ±0,5° C. von der normalen, den Hundertpunkt definirenden Temperatur abweicht.

Auch die Untersuchungen von HERZFELD und WILEY (Z. 48, 359), WILEY (Ö. 28, 200; Z. 49, 431 und 50, 823), JOBIN (Z. 48, 833), GUMLICH (Z. 48, 971), WIECHMANN (Z. 49, 266), und namentlich HERZFELD (Z. 49, 10), führten zur Feststellung eines sehr bedeutenden Einflusses der Temperatur, dessen Hauptursache darin liegt, dass Platten und Keile aus Quarz, schon wenn einfach in Rahmen gekittet, in viel höherem Grade aber, wenn

im Polarimeter festgelagert, ausserordentlich empfindlich gegen Spannungen sind; durch steigenden Druck (in minderem Grade durch Zug) können schon bei constanter Temperatur Drehungsveränderungen um ganze Grade hervorgebracht werden, und bei wechselnden Temperaturen gestalten sich die durch Spannungen bedingten Differenzen nicht nur unter Umständen sehr hoch und innerhalb weiterer Grenzen variabel, sondern können an den festgelagerten Quarztheilen der Polarimeter sogar zu dauernden Veränderungen der specifischen Rotation Anlass geben.

Um in der Praxis zu richtigen Ablesungen zu gelangen, hat man daher nach HERZFELD (Z. 49, 1) dafür zu sorgen, dass Räume und Apparate mindestens drei Stunden vor Beginn der Polarisationen eine constante Temperatur angenommen haben; den Werth der Control-Quarzplatten (die nicht eingekittet sein dürfen) stellt man mittelst reinen Zuckers, unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln, für eine bestimmte Temperatur fest, und hält diese bei sämmtlichen Analysen ein. Bei der Arbeit mit Halbschattenapparaten fallen dann die Resultate sehr gleichmässig und zuverlässig aus, und können überdies, wenn die Justirungs- und Beobachtungs-Temperatur doch einmal merklich von einander abweichen sollten, für je 1° Differenz der Temperatur und Ablesung (auf den Hundertpunkt bezogen) um 0,000 36 corrigirt werden. Durch blosse Einstellung des Nullpunktes können die Apparate zwar für die Temperatur der Justirung (meist 17,5 oder 20°) controlirt werden, aber bei keiner von dieser verschiedenen, weil Erwärmung oder Abkühlung auch die Werthe der Scala verändert. Bei Vernachlässigung der hier angegebenen Vorschriften sind bedeutende Fehler, die bis ± 0,65° betragen können, ganz unvermeidlich.

Zu ganz analogen Schlüssen kam auch PRINSEN-GEERLIGS, der die Einflüsse der Temperatur im Hinblicke auf polarimetrische Analysen in tropischen Gegenden einer eingehenden Prüfung unterwarf (D. Z. 28, 1644): in Europa mittelst Normal-Quarzplatten bei 20° C. justirte Polarimeter geben z. B. im äquatorialen Klima, bei 30° C., zwar noch für diese Quarzplatten richtige Ablesungen, aber nicht mehr für die äquivalenten Zuckermengen, vielmehr findet man für chemisch reinen Zucker statt + 100° nur + 99,7°, also für je 1° C. eine Differenz von 0,03°. Zur Correctur dieser Fehler empfiehlt sich, wenn man einen Umbau der

Apparate vermeiden will, der Ersatz der 100, 200, und 400 mm langen Beobachtungsröhren durch solche von 100,25, 200,50, und 401 mm Länge.

Der Saccharimeter von SOLEIL-DUBOSCQ unterscheidet sich vom VENTZKE-SCHEIBLER'schen Instrumente im Wesentlichen nur durch eine andere Scala; es wird nämlich die Ablenkung, die eine rechtsdrehende Quarzplatte von 1 mm Dicke erzeugt, als Hundertpunkt angenommen, und der Raum zwischen diesem und dem Nullpunkte in 100 gleiche Theile getheilt. Als Betrag der Ablenkung einer solchen Quarzplatte bei 20° wird für den Strahl D angegeben:

BIOT (Mém. II, 41)	20,98
TRESCA	21,48
GIRARD und LUYNES (J. fabr. 28, 42)	21,48
LANDOLT und RIMBACH	21,49
LANG (P. 156, 422)	21,661
BROCH	22,67
WILD (1865)	21,67
BROCH und STEFAN (P. 122, 634)	21,67
SORET und SARASIN (C. r. 95, 637)	21,708
SORET und GUYE (C. r. 115, 1295)	21,718
GUMLICH (Z. Ph. 21, 308)	21,7182
SORET und SARASIN (a. a. O.)	21,72
SCHÖNROCK	21,722
JOUBERT (C. r. 87, 497)	21,723
LANG (W. 74, 209)	21,724
MASCART und BÉNARD (A. ch. III, 17, 125)	21,730

Nach LANDOLT ist als richtigster Werth, bei Anwendung spectral völlig gereinigten Natriumlichtes vom optischen Schwerpunkte 589,3 $\mu\mu$, und für die mittlere Helligkeit dieser Natriumlicht-Quelle, $\alpha_D = 21{,}723 + 0{,}004^0$ anzunehmen; α_j ist für Quarz, bei der bisher nicht genügend genau definirten Wellenlänge 556 $\mu\mu$, für 1 mm $= 24{,}5^0$, was $\alpha_j = 1{,}128\,\alpha_D$, und $\alpha_D = 0{,}887\,\alpha_j$ ergiebt; auf andere Stoffe von abweichender Rotationsdispersion kann dieses Verhältniss bekanntlich nicht ohne weiteres übertragen werden.

Ueber die Zuckermenge, die zu 100 ccm gelöst und im 200 mm-Rohre beobachtet, dieselbe Drehung bewirkt wie eine Quarzplatte von 1 mm Dicke, liegen ebenfalls sehr verschiedene Bestimmungen vor; sie beträgt nach:

Clerget und Biot . . .	16,471	Tollens und Schmitz .	16,302
Dubrunfaut (1851) . .	16,395	Canizzaro	16,300
Soleil	16,350	Clément und Andrews .	16,288
Borntraeger	16,350	Gunning	16,285
Pouillet	16,350	Courtonne	16,270
Sidersky	16,350	Scheibler	16,220
Tollens	16,337	Girard und Luynes . .	16,190
Mategczek	16,323	Calderon	16,183
Wild	16,315	Maumené	16,150
Kauders.	16,315	Dubrunfaut	16,000

Scheibler suchte diese Differenzen u. a. darauf zurückzuführen, dass die Rotation des Quarzes selbst etwas variire; nach Nasini und Villavecchia (Ö. 21, 58; G. 22, 1), Gumlich (Z. 48, 971), sowie Jobin (Bl. Ass. 14, 575) ist dies nur in ganz geringem Grade der Fall, nach Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt weichen aber die Rotationen der etwa 1,6 mm dicken „optisch-reinen" Normal-Quarzplatten für 100° Drehung nicht selten bis um 0,087 Proc., auf 1 mm Dicke berechnet, von einander ab (Z. 51, 542), und analoge Beobachtungen machte auch Kovar (Ö. 30, 448). Im Uebrigen dürften, nach Landolt, die erwähnten Differenzen hauptsächlich auf Mängel der benutzten Lichtquelle (besonders auf inconstante Emissionsgrösse) und auf Mängel der Apparatconstruction zurückzuführen sein, da sie schon für reines Natriumlicht leicht 1 Proc. und mehr betragen können, sobald mit Strahlen von verschiedenen optischen Schwerpunkten gearbeitet wird.

Nimmt man nach Nasini und Villavecchia (a. a. O.) als Drehungsvermögen des Quarzes $\alpha_D = 21{,}72^0$ an, und setzt gemäss Landolt's Formel $\alpha_D = 66{,}67 - 0{,}0095\,c$, für $c = 16$ $\alpha_D = 66{,}52^0$, so ist bei $t = 20^0$ und für Mohr'sche Cubikcentimeter, als Normalgewicht 16,326 g zu wählen; der meist übliche Werth 21,67° für Quarz ergiebt, wenn man die Reduction auf den luftleeren Raum unterlässt, für Mohr'sche Cubikcentimeter 16,318 g, und für wahre Cubikcentimeter 16,298 g, welchen Betrag man unbedenklich auf 16,30 g abrunden kann. Auch Courtonne (Bl. Ass. 7, 466) kam zu dem analogen Ergebnisse, dass für wahre Cubikcentimeter die Zahl 16,190 von Girard und Luynes (C. r. 80, 1345) der Wahrheit näher liegt als die übrigen, jedenfalls in Folge der Schwierigkeiten der Beobachtung ungenaueren Zahlen, während für Mohr'sche Cubikcentimeter die zwischen 16,250 und 16,310 liegenden Werthe besser zutreffen. Nach Buisson (Bl. Ass. 16,

1127) ist 16,27 g, nach van Kerchove (S. B. 25, 404) 16,280 g, nach Pellet (S. ind. 56, 198; Z. 51, 815) 16,284 g, und nach Mascart und Bénard (a. a. O.) 16,291 g, oder abgekürzt 16,29 g, als dasjenige Normalgewicht anzusehen, das man bei 20° zu 100 ccm zu lösen hat; letzterer Werth ist in Frankreich der officiell anerkannte, und Bouisson hat ihn seinen Polarisationstafeln zu Grunde gelegt (Bl. Ass. 18, 199); wägt man im luftleeren Raume, so ist er auf 16,284 g zu erniedrigen, d. i. auf dieselbe Zahl, die van Kerchove angab, dieser aber für wahre Cubikcentimeter bei 15°.

Démichel (Bl. Ass. 21, 286) schreibt dem Normalgewichte 16,29 als ganz besonderen Werth den zu, dass Lösungen mit 16,29 g nahezu den maximalen Werth für α_D^{20} geben, der für $p =$ 14,544 zu $\alpha_D^{20} = 66{,}513$ gefunden wird, und für $p = 16{,}29$ zu $\alpha_D^{20} = 66{,}510$; für das deutsche Normalgewicht von 26 g und das von Dupont vorgeschlagene von 20 g ergiebt sich hingegen nur $\alpha_D^{20} = 66{,}502$ bezw. 66,466. Den weiter oben angeführten Messungen Landolt's zufolge trifft aber dieser von Démichel dem Normalgewichte 16,29 g nachgerühmte Vorzug in Wirklichkeit gar nicht zu.

In der Praxis der Zuckerfabriken wird dem Soleil-Duboscq-schen Apparate immer noch fast ausnahmslos die Normalmenge von 16,350 g zu Grunde gelegt, so dass jeder Grad der Scala 0,1635 g Zucker in 100 ccm Lösung entspricht; zur Umrechnung der beobachteten Ablenkung in Kreisgraden dienen die Formeln:

1° Soleil (Strahl j) = 0,2167 Kreisgrade (Strahl D)
1° Soleil (Strahl j) = 0,2450 Kreisgrade (Strahl j).

Die Grösse der Correction, in Betreff der nicht genauen Proportionalität zwischen Drehung und Concentration, ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Abgelesene Grade	Corrigirte Grade	Concentration uncorrigirt	Concentration corrigirt	Differenz
100	100,00	16,350	16,350	0,000
90	89,98	14,715	14,712	0,003
80	79,97	13,080	13,075	0,005
70	69,96	11,445	11,438	0,007
60	59,95	9,810	9,802	0,008
50	49,95	8,175	8,167	0,008
40	39,95	6,540	6,532	0,008
30	29,96	4,905	4,898	0,007
20	19,97	3,270	3,265	0,005
10	9,98	1,635	1,632	0,003

Den Einfluss der Temperatur bestimmte MATEGCZEK:

Temperatur	Wahre Polarisation	1° = Gramm Zucker in 100 ccm Lösung
15	100,05	0,163 41
16	100,03	0,163 44
17	100,01	0,163 48
17,5	100,00	0,163 50
18	99,99	0,163 52
19	99,96	0,163 56
20	99,94	0,163 60
21	99,92	0,163 63
22	99,89	0,163 67
23	99,87	0,163 71
24	99,85	0,163,75
25	99,82	0,163 78

Was die Saccharimeter mit Kreisgradtheilung und Zuckerscala nach MITSCHERLICH, WILD, und LAURENT anbelangt, so finden diese selbst bei rein wissenschaftlichen Arbeiten nur so beschränkte Verwendung, dass betreffs der einschlägigen Tabellen und Correcturen auf die Originalarbeiten von LANDOLT, TOLLENS (B. 10, 1043), und SCHMITZ (Z. 28, 48; 29, 256) verwiesen werden kann. Die Kreisgraddrehung einer Zuckerlösung der Concentration 26,048 g beträgt nach LANDOLT für den Strahl D bei 17,5° 34,680°, bei 20° 34,690°, nach SCHMITZ (Z. 29, 953) 34,579°, und allgemein hat man nach SCHMITZ:

$c = 0{,}75063\,\alpha + 0{,}0000766\,\alpha^2$, und $p = 0{,}7473\,\alpha - 0{,}0017230\,\alpha^2$.

Für LAURENT's Halbschattenapparat mit Kreisgrad- und Saccharimeter-Scala von —200° bis +400° hat KAUDERS Tabellen berechnet (Ö. 16, 645); die (corrigirte) Normallösung (16,315 g zu 100 ccm) dreht hierbei 100 Saccharimeter- und 21,666 Kreisgrade.

Es ist einleuchtend, dass die Polarisationsmethode sofort aufhört, genaue Angaben zu liefern, sobald neben Zucker noch andere anorganische oder organische Bestandtheile vorhanden sind, die entweder die Grösse der Rotation direct oder indirect beeinflussen, oder selbst optisch activ sind; bei den Zuckern des Handels tritt dieser Fall oft, bei den Zuckerrüben fast ausnahmslos ein, namentlich können in diesen zahlreiche optisch active Körper vorkommen, z. B. Invertzucker, Raffinose, Pectinstoffe, Arabinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Asparagin, Glutamin u. s. f. Zur sicheren vollständigen Entfernung aller dieser ist bisher kein Mittel bekannt, und eine directe Aufhebung

der Rotation ist auch nur bei einigen wenigen möglich, z. B. beim Asparagin und der Asparaginsäure, und vermuthlich auch beim Glutamin und der Glutaminsäure, und zwar durch Zusatz von Essigsäure (CHAMPION und PELLET, C. r. 82, 819 und Z. 26, 819; BECKER, B. 14, 1028 und Z. 31, 656). EISSFELDT und FOLLENIUS (Z. 27, 728) suchten die fremden optisch activen Stoffe durch Erwärmen mit Kupfersulfatlösung und Natronlauge theils auszufällen, theils zu zerstören, SICKEL (Z. 27, 779) sie durch Zusatz von absolutem Alkohol und etwas Bleiessig theils niederzuschlagen, theils ihrer Rotation zu berauben, da z. B. der Invertzucker in absolut alkoholischer Lösung sein Drehungsvermögen fast vollkommen verliert. Für die weitaus grösste Anzahl der Fälle ist aber der nach MICHAELIS (Z. 1, 459) und RICHTER (Z. 1, 541) zuerst von MITSCHERLICH vorgeschlagene Bleiessig auch heute noch das einzige in Frage kommende Reinigungs- und Klärmittel.

Beim Zusatze von Bleiessig ist mit grosser Vorsicht zu verfahren, da nach DEGENER (Z. 34, 637; 35, 121) schon ein geringer Ueberschuss genügt, um etwa vorhandene Aepfelsäure, Weinsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Arabinsäure, sowie Asparagin, Glutamin u. s. f. stark rechtsdrehend zu machen; auch durch Polarisation in stark alkoholischer Lösung wird dieser Fehler nur theilweise ausgeglichen, da einerseits die Bleisalze der genannten Verbindungen nicht sämmtlich völlig ausgefällt werden, andererseits die Aepfelsäure, Asparaginsäure, und Glutaminsäure in Gegenwart von Alkohol eine erheblich höhere Rechtsdrehung herbeiführen.

Auf die Rolle, die die Gegenwart anorganischer Salze bei der Fällung mittelst Bleiessig spielt, haben PELLET (J. fabr. 31, 34; Bl. B. 4, 49) und CLAASSEN (Z. 40, 385) hingewiesen. Schon in rein alkoholischer Lösung, besonders in Alkohol- und Zuckerreicher, zeigt sich nach CLAASSEN die Drehung des Zuckers von der Alkalität und dem Bleigehalte des Bleiessigs abhängig, und zwar erfolgt gleich beim Zusatze eine entsprechende Verminderung der Polarisation, die bei längerem Stehen nicht weiter zunimmt, relativ am grössten bei Zugabe kleiner Mengen Bleiessig (1 ccm) ist, und selbst durch ziemlich stark saure Reaction der Lösung nicht gehindert wird; sie beruht auf Fällung von Zucker in Form dreibasischen Bleisaccharates, auf das jedoch ein grösserer Bleiessig-Ueberschuss wieder etwas lösend wirkt. Enthalten die alkoholischen Zuckerlösungen auch Salze, z. B. Chlornatrium, Chlorkalium, Natriumphosphat, Natriumoxalat, — nach PELLET auch

Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumoxalat u. s. f. —, so entstehen auf Bleiessigzusatz unlösliche Bleisalze und freie Alkalien; letztere begünstigen aber die Fällung von Bleitrisaccharat, und die Polarisation erleidet daher (besonders in Alkohol- und Zucker-reichen Lösungen) eine entsprechende Abnahme, die indess durch Zugabe von Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction wieder behoben werden kann. In analoger Weise wirken auch manche organische Stoffe: so weit der Bleiessig sie nicht fällt, hindern sie die Abscheidung des Zuckers, so weit er sie aber fällt, binden sie das Bleioxyd, bezw. die von diesem frei gemachten Alkalien, und vermögen so selbst die durch grössere Salzmengen hervorgerufene Polarisationsverminderung wieder auszugleichen.

In etwas anderer Weise erklärt SVOBODA (Z. 46, 107) diese Erscheinungen. Nach ihm fällt Bleiessig reine Zuckerlösung nicht, weil die entstehende Bleiverbindung in neutralem Bleiacetat leicht löslich ist; dieses Lösungsmittel wird aber theilweise oder ganz unwirksam gemacht, sobald Salze zugegen sind, die sich mit ihm zu Acetaten und schwerlöslichen Bleiverbindungen umsetzen, und daraufhin fällt dann auch Zucker in Form von Bleisaccharat unlöslich aus.

Auf die Verminderung der Rotation des Zuckers durch die Gegenwart von Alkalien und Salzen (Nitraten, Acetaten u. s. f.), besonders in concentrirten und salzreichen Lösungen, ist schon weiter oben hingewiesen worden; in alkoholischen Lösungen tritt diese Wirkung auch bei geringerer Concentration und kleinerer Salzmenge deutlich hervor, besonders aber in Gegenwart selbst unbedeutender Mengen Bleiessig oder anderer löslicher Bleiverbindungen (HERLES, Z. B. 14, 344 und 427; GRAVIER, Bl. Ass. 10, 351). Die Polarisationsverminderung der mit Bleiessig geklärten Zuckerlösungen, hauptsächlich der alkoholischen, muss daher nicht nothwendig auf einer Ausfällung von Zucker beruhen, sondern kann häufig, zumal wenn kein überschüssiges freies Alkali zugegen ist, das eine solche begünstigt, schon allein durch die Gegenwart der Salze bedingt sein (HERLES, a. a. O.).

Brechungsquotienten-Methode. Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers vorgeschlagen und auch benutzt wurde diese Methode zuerst 1841 von MITSCHERLICH. Eine Tabelle, die die Brechungs-Exponenten wässeriger Zuckerlösungen von 1 bis 50 Proc. bei 17,5° enthält, hat STROHMER aufgestellt (Ö. 12, 925). Zur Bestimmung mittelst des ABBE'schen Refractometers genügen

wenige Tropfen, und bei Temperaturen von 12,5 bis 22,5° kann bei gleichzeitiger Prüfung reinen Wassers direct interpolirt werden; zur Ermittelung des Zuckergehaltes von mehr als 50procentigen Lösungen bedient man sich der von STROHMER abgeleiteten allgemeinen Formel. Eine weitere Tabelle, deren Werthe von den STROHMER'schen häufig abweichen, gab STOLLE an (Z. 51, 479), und es bleibt fraglich, ob die Differenzen allein darauf beruhen, dass STOLLE's Bestimmungen mit gelbem Lichte und für die Dichte $\frac{17,5}{4}$, die STROHMER's aber mit gemischtem Lichte und für die Dichte $\frac{17,5}{17,5}$ ausgeführt sind (Z. 51, 555). Es bedeutet in nachstehender Tafel: *a* Gewichtsprocente Zucker, *b* specifisches Gewicht bei 17,5°, *c* Brechungsquotient bei 17°, *d* Differenz des Brechungsquotienten der Zuckerlösung und des Wassers zwischen 12,5 bis 22,5° C., alles nach STROHMER, *e* Brechungsquotient bei 17,5° nach STOLLE.

a	*b*	*c*	*d*	*e*
1	1,0040	1,3355	0,0024	1,334 66
2	1,0080	1,3368	0,0037	1,335 99
3	1.0120	1,3381	0,0050	1,337 52
4	1,0160	1,3394	0,0063	1,339 07
5	1,0200	1,3407	0,0076	1,340 54
6	1,0240	1,3420	0,0089	1,342 02
7	1,0281	1,3433	0,0102	1,343 50
8	1,0322	1,3447	0,0116	1,345 00
9	1,0363	1,3460	0,0129	1,346 55
10	1,0404	1,3474	0,0143	1,348 11
11	1,0446	1,3487	0,0156	1,349 66
12	1,0488	1,3501	0,0170	1,351 24
13	1.0530	1,3515	0,0184	1,352 80
14	1,0572	1,3529	0.0198	1,354 37
15	1,0614	1,3542	0,0211	1.355 94
16	1.0657	1,3557	0,0226	1,357 59
17	1,0700	1,3571	0,0240	1,359 22
18	1,0744	1,3585	0,0254	1,360 80
19	1,0788	1,3599	0,0268	1,362 42
20	1.0832	1,3614	0,0283	1,364 28
21	1,0877	1,3628	0.0297	1,365 79
22	1,0922	1,3643	0,0312	1.367 47
23	1,0967	1,3658	0,0327	1,379 15
24	1,1013	1.3673	0.0342	1,370 86

a	b	c	d	e
25	1,1059	1,3688	0,0357	1,372 56
26	1,1106	1,3703	0,0372	1,374 26
27	1,1153	1,3719	0,0388	1,375 96
28	1,1200	1,3734	0,0403	1,377 79
29	1,1247	1,3750	0,0419	1,379 58
30	1,1295	1,3765	0,0434	1,381 38
31	1,1343	1,3781	0,0450	1,383 17
32	1,1391	1,3797	0,0466	1,385 01
33	1,1440	1,3812	0,0481	1,386 84
34	1,1490	1,3829	0,0498	1,388 67
35	1,1540	1,3845	0,0514	1,390 54
36	1,1590	1,3862	0,0531	1,392 54
37	1,1641	1,3878	0,0547	1,394 54
38	1,1692	1,3895	0,0564	1,396 54
39	1,1743	1,3912	0,0581	1,398 54
40	1,1794	1,3928	0,0597	1,400 42
41	1,1846	1,3946	0,0615	1,402 29
42	1,1898	1,3963	0,0632	1,404 16
43	1,1951	1,3980	0,0649	1,406 19
44	1,2004	1,3997	0,0666	1,408 22
45	1,2057	1,4015	0,0684	1,410 26
46	1,2111	1,4032	0,0701	1,412 28
47	1,2165	1,4050	0,0719	1,414 26
48	1,2219	1,4068	0,0737	1,416 23
49	1,2274	1,4086	0,0755	1,418 21
50	1,2329	1,4105	0,0774	1,420 19

Zahlen, die von denen STROHMER's und STOLLE's abweichen, ergeben sich aus den Beobachtungen von MATTHIESSEN (Dissert. 1898); bei 19° fand dieser Forscher z. B.:

a	b	c	a	b	c
1	1,004 14	1,334 56	40	1,179 52	1,400 30
5	1,019 67	1,340 31	45	1,205 87	1,410 31
10	1,039 87	1,347 80	50	1,233 10	1,420 67
15	1,060 95	1,355 66	55	1,261 20	1,431 42
20	1,082 91	1,363 86	60	1,290 19	1,442 50
25	1,105 75	1,372 44	65	1,320 05	1,453 95
30	1,129 46	1,381 37	70	1,350 79	1,465 68
35	1,154 06	1,390 66			

Inversions-Methode. Der quantitative Nachweis des Rohrzuckers kann, falls nicht andere hydrolysirbare Kohlenhydrate zugegen sind, — wie nach SCHULZE (H. 27, 267) sehr häufig in

Pflanzenextracten —, auch durch Umwandlung in Invertzucker, und Bestimmung des letzteren auf optischem Wege oder mittelst der Kupfermethoden, ausgeführt werden; auf alles hierüber schon weiter oben, bei der Besprechung des Invertzuckers Gesagte sei an dieser Stelle nochmals besonders verwiesen. Wo möglich sollen invertirte Zuckerlösungen stets sogleich nach ihrer Herstellung auch untersucht werden, da sie bei längerem Stehen leicht Veränderungen erleiden, und namentlich einen vorzüglichen Nährboden für Mikroorganismen aller Art darbieten (LADUREAU, A. a. 11, 404; HERZFELD, Z. 35, 967).

Die Darstellung invertirter Rohrzuckerlösungen zu analytischen Zwecken geschieht, wie bereits oben erwähnt, hauptsächlich nach den Vorschriften von SOXHLET (J. pr. II, 21, 228), HERZFELD (Z. 38, 699 und 742), und BORNTRAEGER (Z. ang. 1892, 334; 1893, 600; 1894, 351). Die älteren Angaben von NIKOL (F. 14, 177), sowie die von BISHOP (Z. 38, 1054), und OMEIS (C. 89b, 587), finden kaum mehr Anwendung; das Nämliche gilt, — etwa abgesehen von der Analyse der Süssweine nach MÖSLINGER (Chz. 21, 638) und KULISCH (Z. ang. 1897, 45), von der Inversion mittelst Oxalsäure nach BRUNNER (Polyt. C. 1863, 561) und LANDOLT (1867), und mittelst Essigsäure nach JUNGFLEISCH und GRIMBERT (S. ind. 35, 13), denn Essigsäure ergiebt zwar an sich ein sehr reines Inversionsproduct, wird aber in Gegenwart schon ganz geringer Mengen Salze (auch von Acetaten) so gut wie unwirksam, und greift bei höherer Temperatur, z. B. schon bei 100°, den Invertzucker stark an (OST, B. 24, 1636). In gewissen Fällen, z. B. bei der Analyse von Süssweinen, lässt sich hingegen nach OMEIS (a. a. O.) die Inversion durch Invertin vortheilhaft anwenden; man bringt in einen 75 ccm-Kolben 50 ccm des Weines, lässt bei 40° mit 7 g Hefe fünf bis zehn Minuten lang stehen, setzt starken Alkohol zu, um Eintritt von Gährung zu verhindern, und untersucht dann die zu 75 ccm aufgefüllte, und mit Thonerdehydrat geklärte Lösung. LING und BAKER behaupten, man könne nach diesem Verfahren auch Zuckerproducte aller Art, ja selbst Melassen untersuchen, sofern man zunächst mit Bleiessig kläre, und dann dessen Ueberschuss quantitativ beseitige (Z. 48, 490); für Rübenzuckerproducte ist dies aber keinesfalls allgemein richtig.

Die Bestimmung des Invertzuckers mittelst Kupferlösung geschieht, nach genauer Neutralisation der freien Säure durch Soda, gemäss einer der, bei der Beschreibung des Invertzuckers

angegebenen Methoden; für mehrere von diesen liegen auch Tabellen vor, die direct die, den ermittelten Mengen des Invertzuckers entsprechenden des Rohrzuckers abzulesen gestatten, z. B. jene von SCHOORL (Z. ang. 1899, 635); in der Praxis finden aber fast ausschliesslich die Vorschriften HERZFELD's Anwendung. Hat man dem Verfahren HERZFELD's gemäss invertirt (Z. 38, 699), so verdünnt man 50 ccm der Lösung (die in 100 ccm 13,024 g Rohrzucker in invertirtem Zustande enthält) auf einen Liter, bringt 25 ccm hiervon (entsprechend 0,1628 g Substanz) in einen ERLENMEYER'schen Kolben, neutralisirt die vorhandene freie Säure durch Zugabe von 25 ccm einer Lösung, die im Liter 1,7 g wasserfreie Soda enthält, versetzt mit 50 ccm FEHLING-SOXHLET'scher Lösung, und verfährt dann in bekannter Weise weiter. Bei drei Minuten Kochdauer ergeben nachstehende Werthe aus einer Tabelle von HERZFELD, PREUSS und GERKEN (Z. 38, 714) die Beziehung zwischen gefundenen Milligrammen Kupfer (y) und dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden Milligrammen Rohrzucker (x):

y	x	y	x	y	x
80	40,5	150	75,5	220	112,2
90	45,4	160	80,6	230	117,5
100	50,3	170	85,7	240	122,9
110	55,3	180	91,0	250	128,4
120	60,2	190	96,2	260	133,9
130	65,3	200	101,4		
140	70,4	210	106,7		

Der, dem vorhandenen Invertzucker entsprechende procentische Rohrzuckergehalt (x) lässt sich, bei drei Minuten Kochdauer und Anwendung von 0,1628 g Substanz, wie folgt aus den gefundenen Milligrammen Kupfer (y) ableiten:

y	x	y	x	y	x
80	24,87	150	46,36	220	68,87
90	27,89	160	49,50	230	72,19
100	30,93	170	52,67	240	75,50
110	33,97	180	55,87	250	78,85
120	37,01	190	59,07	260	82,27
130	40,11	200	62,30	266	84,32
140	43,22	210	65,56		

Für die neuerdings zu steuerlichen Zwecken vorgeschriebene Arbeitsweise mit 0,1625 g Substanz bei zwei Minuten Kochdauer gelten folgende Beziehungen zwischen gefundenen Milligrammen Kupfer (y) und dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden Milligrammen Rohrzucker (x):

y	x	y	x	y	x
32	16,2	130	64,7	230	117,0
40	19,9	140	69,8	240	122,5
50	24,6	150	75,0	250	127,9
60	29,3	160	80,1	260	133,4
70	34,0	170	85,2	270	138,3
80	38,8	180	90,0	280	144,3
90	44,6	190	95,6	290	149,4
100	49,5	200	101,0	300	155,6
110	54,6	210	106,3	310	161,2
120	59,7	220	111,6	312	162,4

Der dem vorhandenen Invertzucker entsprechende procentische Rohrzuckergehalt x ergiebt sich dann aus den gefundenen Milligrammen Invertzucker wie folgt (Z. 53, 538 und 557):

y	x	y	x	y	x
79	23,57	140	42,95	210	65,42
80	23,88	150	46,15	220	68,68
90	27,45	160	49,29	230	72,00
100	30,46	170	52,43	240	75,38
110	33,60	180	55,63	250	78,71
120	36,74	190	58,83	260	82,09
130	39,82	200	62,15	266	84,06

Soll der Gehalt der invertirten Lösung auf optischem Wege ermittelt werden, so ist vor Allem daran festzuhalten, dass die Inversion unter genau, oder wenigstens unter möglichst gleichen Umständen erfolge (besonders was die Concentration betrifft), wie nachher die Polarisation, und dass bei letzterer die nämlichen Bedingungen eingehalten werden, die bei der Feststellung der optischen Constanten herrschten (GUBBE, Z. 34, 1345; HAMMERSCHMIDT, Z. 41, 157). Eine genaue Prüfung aller zu benutzenden Kölbchen u. s. f., sowie des Polarisationsapparates und der Thermometer sollte nie unterlassen werden, da schon geringe Abweichungen erhebliche Differenzen herbeiführen können (AULARD, Z. 42, 752).

Die Inversionsconstante hat zuerst, wie bereits oben erwähnt, CLERGET bestimmt (A. ch. III, 26, 175), und fand, dass 100 Graden Rechtsdrehung nach der Inversion 44° Linksdrehung bei 0° C., oder 44 — 0,5 t^0 bei t^0 C. entsprechen; dass man, unter genauer Einhaltung der ursprünglichen CLERGET'schen Vorschrift, zu dieser Constante 144 gelangt, bestätigten auch CASAMAJOR (N. 44, 219; 45, 150), ROSS (Am. 6, 432), und CREYDT (D. Z. 13, 807). Bezeichnet man, nach CASAMAJOR, mit D und D' die Ablenkungen vor und nach der Inversion, so ist, falls reiner Zucker vorliegt, $D = 100^0$ und $D + D' = 144 - 0{,}5\, t^0$; ergiebt jedoch die directe Probe nicht 100°, und nennt man die corrigirte Drehung der Probe δ, so hat man

$$\frac{\delta}{D + D'} = \frac{100}{144 - 0{,}5\, t'}$$

oder

$$\delta = (D + D') \cdot \frac{100}{144 - 0{,}5\, t}.$$

Berechnet man den Werth des Bruches $\frac{100}{144 - 0{,}5\, t}$ für jeden einzelnen Thermometergrad, so erhält man eine Tabelle, die die Factoren angiebt, mit denen man $(D + D')$ zu multipliciren hat, um das wahre Resultat zu erhalten:

10°	0,719	18°	0,740	26°	0,763	34°	0,787
11°	0,722	19°	0,743	27°	0,766	35°	0,790
12°	0,724	20°	0,746	28°	0,768	36°	0,793
13°	0,727	21°	0,749	29°	0,771	37°	0,796
14°	0,730	22°	0,752	30°	0,774	38°	0,800
15°	0,732	23°	0,754	31°	0,777	39°	0,803
16°	0,735	24°	0,757	32°	0,780	40°	0,806
17°	0,738	25°	0,760	33°	0,784	41°	0,810

Beträgt also z. B. die Ablenkung vor der Inversion + 90°, die nach der Inversion — 27°, und ist die Beobachtungstemperatur $t = 25^0$, so ergiebt sich $D + D' = 117$, und das richtige Resultat ist $117 \times 0{,}760 = 88{,}9^0$.

BOUISSON empfiehlt auch noch die Zehntel-Grade zu berücksichtigen (Bl. Ass. 20, 275), und hat eine Tafel berechnet, die von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}{}^0$ fortschreitend, alle Werthe für $\frac{100}{144 - 0{,}5\, t}$ zwischen 15 und 25° C. enthält; die Zunahme ist aber eine so regelmässige, dass eine Interpolation gemäss CASAMAJOR's Tabelle ebenfalls genügt.

Reichardt und Bittmann (Z. 32, 764), die die Clerget'sche Inversionsmethode von neuem in die Praxis einführten, versetzten eine Lösung von 26,048 g Zucker zu 50 ccm mit 5 ccm 20 procentiger Salzsäure, erwärmten 15 Minuten auf 67 bis 70° C., verdünnten auf 100 ccm, und polarisirten die genau mit Soda neutralisirte und hierauf mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung (oder auch, unter Benutzung gläserner, oder stark vergoldeter Messingröhren, direct die saure Lösung) genau bei 20°, mittelst eines, betreffs Richtigkeit der linken Scalenseite überprüften Apparates; sie gelangten hierbei gleichfalls zur Clerget'schen Constante 144, und dies muss, wie Borntraeger (Z. 40, 887) mit Recht bemerkt, Wunder nehmen, wenn man die Mängel der benutzten Methode betrachtet, die insbesondere Wolf (Ö. 15, 329) und Herzfeld (Z. 38, 699, 705, 742) klarlegten. Abgesehen nämlich von der hohen Concentration der Lösung während der Inversion, sind zwei erhebliche Fehlerquellen dadurch gegeben, dass die Clerget'sche Lösung schliesslich das halbe französische Normalgewicht (8,175 g) in 55 ccm, die Reichardt-Bittmann'sche aber das halbe deutsche Normalgewicht (13,024 g) in 100 ccm enthält, und dass Reichardt und Bittmann den Einfluss der Salzsäure-Concentration unberücksichtigt liessen. Creydt suchte dies zu verbessern (D. Z. 13, 582), indem er stets mit 5 ccm 38 procentiger Salzsäure innerhalb 55 ccm Lösung arbeitete, und die veränderte Inversionsconstante 142,4 bei 0°, bezw. 132,4 bei 20° C., aufstellte; jedoch versäumte er, die zur völligen Inversion nöthige Zeit zu ermitteln, und arbeitete ebenfalls in zu concentrirter Lösung, wobei, wie Herzfeld, Wohl und Dammüller (Z. 38, 699), sowie Borntraeger (Z. 40, 881) nachwiesen, Invertzucker zerstört, also ein zu niedriges Resultat gefunden wird.

Richtige Ergebnisse liefert die von Herzfeld (a. a. O.) ausgearbeitete, und bereits oben beschriebene Inversionsmethode, vorausgesetzt, dass man genauestens nach Vorschrift verfährt und namentlich die Temperatur von 68,5° genau einhält, da Unterschiede von $\pm$ 1° C. schon $\pm$ 0,12 Proc. Zucker entsprechen (Koydl, Ö. 29, 408); die schliesslich erhaltene Lösung soll sogleich im 200 mm-Rohre, das mit Wassermantel und Normalthermometer versehen ist, möglichst bei 20° C., in einem Instrumente mit geprüfter linker Scalenhälfte polarisirt werden. Zur Berechnung dient, wenn man nach Herzfeld's Vorschriften verfahren hat, die Formel:

$$Z = \frac{100\ S}{142,66 - 0,5\ t},$$

in der S die Summe der Ablesungen vor und nach der Inversion bedeutet; durch Zusammenwirken der zulässigen Fehlerquellen bei der Drehungs- und Temperatur-Ablesung kann jedoch diese Formel bei chemisch reinem Zucker bis 0,2 Proc., und bei Rohzuckern bis 0,4 Proc. und auch 0,5 Proc. Differenz ergeben (WOHL, Z. 38, 763; WOLF, Ö. 15, 329; LIPPMANN, Z. 36, 328 und D. Z. 13, 1323).

Hat man bei 20° C. beobachtet, so kann man nach BAUMANN (Z. 48, 786)

$$Z = \frac{100\ S}{132,66} = 0,753\,80\ S$$

setzen, und findet für $S = 1$ bis 13:

1	0,7538	8	6,0304
2	1,5076	9	6,7842
3	2,2614	10	7,7380
4	3,0152	11	8,2918
5	3,7690	12	9,0456
6	4,5228	13	9,7994
7	5,2766		

Eine Tafel, die für $\frac{100}{142,6 - 0,5\ t}$ alle Werthe zwischen 15 und 25°, von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}{}^0$ fortschreitend enthält, berechnete BUISSON (Bl. Ass. 20, 277); sie ist jedenfalls weit genauer und brauchbarer als die früher zu gleichem Zwecke aufgestellte von LACOMBE (Bl. Ass. 9, 328).

Der Einfluss der Temperatur lässt sich aber nach HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 200) auch direct berücksichtigen, wenn man bedenkt, dass bei $t = 20°$ C. $S = 132,66$, und die durch je $\pm 1°$ C. verursachte Abweichung 0,5, demnach die Correctur (die oberhalb 20° zu addiren, unterhalb 20° zu subtrahiren ist), für jeden Polarimetergrad von S, $\frac{0,5}{132,66} = 0,003\,76°$ beträgt; man hat demnach für die Polarisation der invertirten Lösung die allgemeine Formel:

$$J_{20} = J_t + 0,0038\ S\ (20 - t),$$

in der t die Temperatur der invertirten Lösung bei der Polarisation bedeutet, J_t die auf das ganze Normalgewicht umgerechnete Drehung dieser Lösung, und S die CLERGET'sche Summe der

directen und Inversions-Polarisation, beide auf das ganze Normalgewicht bezogen. Für den Werth 0,0038 S (20 — t) hat BAUMANN (Ö. 20, 965; Z. 48, 785) eine Tabelle berechnet, der folgende Zahlen entnommen sind:

$S =$	$20 - t =$								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,11	0,13	0,15	0,17
25	0,10	0,19	0,29	0,38	0,48	0,57	0,67	0,76	0,86
50	0,19	0,38	0,57	0,76	0,95	1,14	1,33	1,52	1,71
75	0,29	0,57	0,86	1,14	1,43	1,70	2,00	2,28	2,57
100	0,38	0,76	1,14	1,52	1,90	2,28	2,66	3,04	3.42
105	0,40	0,84	1,20	1,60	2,00	2,39	2,79	3,19	3,59
110	0,42	0,84	1,25	1,67	2,09	2,51	2,93	3,34	3,76
116	0,44	0,88	1,32	1,76	2,20	2,64	3,09	3,54	3,97
120	0,46	0,91	1,37	1,82	2,28	2,74	3,19	3,65	4,10
126	0,48	0,96	1,44	1,92	2,39	2,87	3,35	3,83	4,31
130	0,49	0,99	1,48	1,98	2,47	2,96	3,46	3,95	4,45
134	0,51	1,02	1,58	2,04	2,55	3,06	3,56	4,07	4,58

Die Constante 142,66 in der Formel

$$Z = \frac{100\ S}{142,66 - 0,5\ t}$$

setzt voraus, dass das halbe Normalgewicht (13,024 g) Zucker zur Analyse angewandt wurde; ist dies nicht der Fall, arbeitet man aber im Uebrigen genau nach HERZFELD's Vorschrift, so hat man, gemäss der Formel $C = -31,78 - 0,0676\,g$, einzusetzen (bei $t = 20^0$):

Für g Zucker in 100 ccm	Constante	Für g Zucker in 100 ccm	Constante
1	141,85	11	142,52
2	141,91	12	142,59
3	141,98	13	142,66
4	142,05	14	142,73
5	142,12	15	142,79
6	142,18	16	142,86
7	142,25	17	142,93
8	142,32	18	143,00
9	142,39	19	143,07
10	142,46	20	143,13

Fast dieselben Zahlen erhält man nach der Formel

$$C = -\left(31{,}84 + \frac{i}{20}\right),$$

in der i die am Polarimeter abgelesenen Drehungsgrade der invertirten Lösung bezeichnet; setzt man in CLERGET's Formel $141{,}84 + \frac{i}{20}$ statt 142,66 ein, so lautet diese allgemein, d. h. mit der Correctur für Temperatur und Concentration versehen,

$$Z = \frac{P - S}{141{,}84 + \frac{i}{20} - 0{,}5\,t}$$

(HERZFELD, Z. 40, 194).

Nach HAMMERSCHMIDT (Z. 41, 157) lässt sich der Einfluss der Concentration besser als durch complicirte Formeln durch Hinzufügen der empirisch ermittelten Differenzen ausgleichen. Arbeitet man nach HERZFELD und setzt, bei $t = 20^0$, den nach CLERGET bestimmten Zucker $Z_{Cl} = \frac{100\,S}{132{,}66}$, so findet man, falls Z_n in Procenten des Normalgewichtes = 100 ist, die Differenz $Z_{Cl} - Z_n = 0$, ferner für

Z_n in Proc.:	90	80	70	60	50	40	30	20	10
$Z_{Cl} - Z_n$:	0,04	0,07	0,09	0,09	0,10	0,09	0,09	0,07	0,04.

Das Maximum der Differenz liegt bei $Z_n = 50$ Proc., weil die (nur geringe) Zunahme der Drehung des Rohrzuckers, und die Abnahme der Drehung des Invertzuckers beide direct proportional der Concentration erfolgen. Ergiebt also z. B. das Normalgewicht einer annähernd 50 procentigen Zuckerlösung bei der directen Polarisation 52,65°, bei der nach CLERGET-HERZFELD 52,0°, so findet man in obiger Tabelle die Differenz 0,10, und hätte also als wahren Zuckergehalt 52,10° zu setzen. Wollte man aber nach anderen als den HERZFELD'schen Bedingungen arbeiten, z. B. 26,048 g mit 70 ccm Wasser und 100 ccm der Salzsäure 15 bis 20 Minuten bei nur 50° invertiren, wobei + 100° in — 35,04° bei 20° C. übergeht, so hätte man, für $Z_{Cl} = \frac{100\,S}{135{,}04}$, bei

Z_n in Proc.:	90	80	70	60	50	40	30	20	10
$Z_{Cl} - Z_n$:	0,10	0,17	0,24	0,27	0,28	0,27	0,24	0,18	0,10,

und der richtige Werth in obigem Beispiele ergäbe sich zu 52,0 + 0,28 = 52,28°.

Einen Weg zur vollständigen Elimination des Einflusses der Concentration hat GUBBE angedeutet (Z. 34, 1345): Bezeichnet man mit D die Differenz der Ablesungen vor und nach der Inversion (bei 200 mm Rohrlänge und bei 20° C.), und mit z die Zuckermenge in 100 ccm Lösung, so hat man nicht die einfache Beziehung $D = a.z$, sondern, wegen des Einflusses der Concentration, die verwickeltere $D = a.z + b.z^2$. Nun ist für Rohrzucker, nach SCHMITZ, $\alpha_D^{20} = 66{,}541 - 0{,}008\,415\,c$, und für Invertzucker, nach GUBBE, $\alpha_D^{20} = -(19{,}657 + 0{,}036\,11).c$, so dass 19 g Rohrzucker in 100 ccm die Ablenkung $+25{,}221°$, und 20 g Invertzucker, d. h. die entsprechende Menge, in 100 ccm die Ablenkung $-8{,}152°$ ergeben. Setzt man also $Z' = 19$, so ist $D' = 25{,}221 + 8{,}152 = 33{,}373°$, setzt man $Z'' = 9{,}5$, so ist $D'' = 12{,}625 + 4{,}404 = 16{,}629°$, und aus den Gleichungen $D' = az' + bz'^2$ und $D'' = az'' + bz''^2$ findet man als Werthe für a und b: $D = 1{,}7444\,z + 0{,}000\,637\,6\,z^2$. Hat man nun eine Differenz $\varDelta$ beobachtet, so ist die in 100 ccm gelöste Zuckermenge

$$z = -\frac{a}{2b} + \sqrt{\frac{\varDelta}{b} + \left(\frac{a}{2b}\right)^2} = -1369{,}10$$

$$+ \sqrt{\frac{\varDelta}{0{,}000\,637\,06} + 1369{,}1^2}.$$

Auch lässt sich, wenn man stets 19 g des zu untersuchenden Zuckers in 100 ccm löst, direct die Zuckermenge x in Procenten des Gewichtes ermitteln, denn da $z = \frac{19}{100}.x$ ist, hat man

$$D = \frac{19}{100}\cdot a \cdot x + \left(\frac{19}{100}\right)^2 \cdot b \cdot x^2 = 0{,}334\,13\,x + 0{,}000\,023\,x^2,$$

$$\text{demnach } x = -7205 + \sqrt{\frac{\varDelta \,.\, 1\,000\,000}{23} + 7205^2}.$$

Aus dieser Formel berechnet sich z. B. für $\varDelta = 16{,}6865$, d. i. für die Hälfte der 100° entsprechenden Drehungsverminderung, richtig $x = 50{,}17$ Proc.

Eine Verallgemeinerung der Inversionsmethode versuchte HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 465), indem er prüfte, in welcher Abhängigkeit von einander die Factoren einer vollständigen Inversion, nämlich Gehalt der Lösung an Zucker und Säure, Temperatur, und Reactionsdauer, stehen, und wie aus je dreien von ihnen der vierte berechnet werden könne. Die Zunahme der Inversionsgeschwindigkeit, für Lösungen von 13,024 g Zucker und

wachsender Menge 38 procentiger Salzsäure (5, 10, 15, 20 ccm) in 100 ccm, bei steigender Temperatur, ergiebt sich aus der folgenden Tabelle:

Temperatur	5 ccm	10 ccm	15 ccm	20 ccm
0	0,70	1,64	3,41	6,42
10	3,3	8,0	16,5	30,4
15	7,4	16,9	35,1	64,4
20	15,8	36,1	74,9	137,7
25	32,3	73,0	153,1	281,3
30	64,8	145,6	302,4	555,0
35	129,2	295,1	612,0	1 124,0
40	251,1	573,6	1 190,0	2 186,0
50	894,6	2 043,0	4 327,0	7 785,0
60	2 943,0	6 722,0	13 940,0	25 500,0
70	8 953,0	20 540,0	42 410,0	78 100,0
80	25 120,0	57 440,0	150 000,0	218 900,0
90	65 200,0	148 900,0	308 800,0	567 500,0
100	154 200,0	352 100,0	730 200,0	1 341 000,0

Nachstehende Tafel enthält die in Minuten ausgedrückte Zeitdauer für die bei steigender Temperatur erfolgende vollständige Inversion von Lösungen mit 13,024 g Zucker und wachsender Salzsäuremenge (5, 10, 15, 20 ccm) zu 100 ccm:

Temperatur	5 ccm	10 ccm	15 ccm	20 ccm
0	62 740	27 480	13 250	7046
10	13 540	5 663	2 730	1486
15	6 105	2 673	1 289	701,5
20	2 853	1 250	602,4	327,8
25	1 397	611,5	294,9	160,5
30	697,2	310,6	149,4	81,4
35	349,4	153,0	73,8	40,2
40	179,8	78,7	38,0	20,7
50	50,5	22,1	10,6	5,8
60	15,3	5,3	3,2	1,8
70	5,1	2,2	1,1	0,6
80	1,8	0,78	0,30	0,21
90	0,69	0,30	0,14	0,08
100	0,29	0,10	0,06	0,03

Die Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeit g (bei 25°) vom Procentgehalte p des Lösungsmittels an Salzsäure geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

p	g	p	g
0,0	0	5,0	74
0,5	5	5,5	89
1,0	11	6,0	102
1,5	18	6,5	117
2,0	25	7,0	135
2,5	32	7,5	160
3,0	39	8,0	180
3,5	46	8,5	203
4,0	54	9,0	230
4,5	64	9,5	265
		10,0	310

Für die Constante J der Linksdrehung ergeben sich bei Anwendung verschiedener Säuremengen nachstehende Zahlen (bei $t = 20^0$):

Säure in 100 ccm	5 ccm	10 ccm	15 ccm	20 ccm
J für 26,048 g	— 34,00	— 35,04	— 35,95	— 36,80
J für 13,024 g	— 33,00	— 34,12	— 35,15	— 36,03

Den entsprechenden Werth von J setzt man in die Formel

$$J = \frac{100\,S}{110 - J - 0{,}5\,t}$$

ein; hat man nicht bei 20° beobachtet, so bedient man sich der Correcturformel

$$J_{20} = J_t + K.S\,(20 - t);$$

bei der Arbeit nach HERZFELD's Vorschrift ist $K = 0{,}0038$, bei abweichender Concentration und Säuremenge aber

$$K = \frac{0{,}5}{100 - J},$$

worin J die Linksdrehung des invertirten ganzen Normalgewichtes Zucker bedeutet. Tabellen zu dieser Formel, die die Werthe für S von 5 bis 134, und für $(20 - t)$ von 1 bis 9 enthalten, und Umrechnungen ersparen, hat, wie schon oben angegeben, BAUMANN aufgestellt.

Die Annahme von VILLIERS (Bl. Ass. 21, 505), dass ein Inversionsverfahren desto zuverlässiger sei, je höher die schliessliche Rotation der Invertzucker-Lösung befunden werde, und dass es sich deshalb z. B. empfehle, 100 ccm Zuckerlösung durch fünf

Minuten langes Erwärmen mit Salzsäure von 20 mal schwächerer Concentration als der CLERGET'schen auf 100° zu invertiren, ist ganz irrthümlich; nicht darauf kommt es an, dass eine maximale, sondern darauf, dass unter streng gleichbleibenden Umständen stets wieder die nämliche Rotation zur Beobachtung gelangt.

Ein von der CLERGET'schen Methode und ihren Modificationen gänzlich abweichendes Inversionsverfahren hat HARPERATH vorgeschlagen (Chz. 10, 272). Man soll das doppelte Normalgewicht (52,096 g) zu 200 ccm lösen und 50 ccm hiervon direct polarisiren; 100 weitere Cubikcentimeter dampft man im Wasserbade bei 80 bis 85° in einer flachen, 100 bis 130 ccm fassenden Porcellanschale zu 50 ccm ein, erhitzt auf freier Flamme unter starkem Umrühren rasch bis eben zum Sieden, giebt dicht vor dessen Eintritt 6 ccm einer noch heissen Mischung von einem Theile concentrirter Schwefelsäure und zwei Theilen Wasser zu, bringt nach höchstens einer Minute rasch in ein 100 ccm-Kölbchen, neutralisirt, kühlt sofort auf 17,5° ab, füllt zu 100 ccm auf, und polarisirt. Die Behauptung, dass diese Methode ebenso rasch und genau sei als die sonst allgemein übliche, ist noch von Niemandem auf ihre Richtigkeit geprüft worden.

Gegen die Zulässigkeit der Inversionsverfahren im Allgemeinen könnte der Einwand erhoben werden, dass die hydrolytische Spaltung des Rohrzuckers (wie auch die anderer Di- und Polysaccharide) kein einfacher Vorgang erster Ordnung sei, indem neben der invertirenden Wirkung der Säure zugleich auch eine revertirende statthabe, die aus den einfachen Monosen höhere Complexe dextrinartiger Natur rückbilde. In der That hat bekanntlich WOHL (B. 23, 2084) gezeigt, dass z. B. bei der Einwirkung sehr verdünnter Salzsäure auf concentrirte Rohrzuckerlösung, das Drehungs- und Reductions-Vermögen des entstandenen Invertzuckers, je nach Dauer und Höhe des Erhitzens, Concentration, und Menge der Säure, variirt, bei zunehmender Säuremenge eine deutliche Abnahme erfährt, u. s. f.; da bei nochmaliger Behandlung des Reactionsproductes nach CLERGET, also in verdünnter Lösung, die für reinen Invertzucker berechnete Linksdrehung fast, das Reductionsvermögen aber völlig wiederhergestellt wird, so handelt es sich hierbei offenbar um Condensationsproducte, die unter dem Einflusse der Säure entstehen, und zwar hauptsächlich aus der Fruktose. Dieses Verhalten in verdünnter Lösung zeigt aber zugleich, dass in solchen Lösungen, — die für die analytische Praxis allein in Betracht

kommen —, die Reversion eine nur sehr geringe ist; stellt daher auch im Allgemeinen die Veränderung des Drehungs- und Reductions-Vermögens bei der Inversion kein absolut strenges Maass der letzteren dar, und ergiebt sie vielmehr nur die Differenz zwischen Inversion und Reversion, so sind doch beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen messbare Störungen nicht zu erwarten (Wohl, a. a. O.; Ostwald, Z. Ph. 6, 382). Ueberdies schreitet gerade beim Rohrzucker die Reversion, auch wo sie sich bemerklich macht, nur sehr langsam, und nicht proportional der Menge des gebildeten Invertzuckers fort; der Punkt, an dem die in der Zeiteinheit erfolgende weitere Inversion von der Wirkung der Reversion gerade ausgeglichen wird, ist durch das Maximum der Linksdrehung und des Reductionsvermögens charakterisirt, das zugleich das Vorhandensein des unter den gegebenen Umständen erreichbaren Maximums an unverändertem Invertzucker beweist.

Hat man die Menge des Rohrzuckers in unreinen Lösungen zu bestimmen, z. B. in Syrupen und Melassen, so ist, auch wenn diese nicht zugleich Invertzucker, Raffinose, und dergleichen Substanzen enthalten, naturgemäss die Inversionsmethode eigentlich ausgeschlossen; dass sie in der Praxis dennoch angewandt wird, beruht auf der Voraussetzung, dass sich die Erniedrigung der Rotation des Invertzuckers durch den Wasser-, und ihre Erhöhung durch den Salzgehalt der Substanz annähernd aufheben können (Herzfeld, Z. 38, 699; Hammerschmidt, Z. 41, 157). Zur Controle der Resultate empfiehlt es sich hierbei, in der invertirten Lösung den Gesammtgehalt an Zucker auf gewichtsanalytischem Wege, mittelst der für drei Minuten Kochdauer aufgestellten Tabelle zu bestimmen, und auf Rohrzucker umzurechnen; man füllt hierzu 50 ccm von den 100 ccm, die zur Polarisation gedient haben, zu einem Liter auf, neutralisirt davon 25 ccm (= 0,1628 g Substanz) mit 25 ccm einer Sodalösung, die 1,7 g wasserfreie Soda im Liter enthält, und verfährt dann weiter nach Soxhlet.

Bei Osmose-Melassen, Osmosewässern, Abfalllaugen, u. dergl., kann die Gegenwart grosser Mengen organischer Salze, Chloride, Sulfate, u. s. f., falls eine Klärung mit Bleiverbindungen stattfindet (s. unten), das Inversionsvermögen der verbleibenden freien Säuren und der sauren Salze derartig vermindern, dass die vollständige Inversion bei 68,5° binnen fünf Minuten unmöglich wird; solche Substanzen erfordern entweder eine Erhöhung der Temperatur auf 75° oder selbst 80°, die sich, wie schon bei den meisten gewöhnlichen Melassen, in solchen Fällen als ganz unbe-

denklich erweist (KOYDL, Ö. 29, 403), oder die Anwendung von 6 ccm Salzsäure statt der üblichen 5 ccm (HINZE, D. Z. 25, 1830). Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse nach KULISCH (Z. ang. 1897, 45) bei manchen salzreichen Weinen, doch ist es bei diesen stets vortheilhafter, die Menge der Salzsäure zu vermehren, oder mit Oxalsäure zu arbeiten, von der 2 g für alle Fälle genügen.

Syrupe und Melassen, nach KOYDL besonders solche, die Zersetzungsproducte des Invertzuckers oder überhitzten Rohrzuckers durch Kalk enthalten (Z. B. 21, 662), erfordern häufig die Anwendung eines Klär- und Entfärbungsmittels, als das man in den meisten Fällen noch immer trockene Blutkohle und Bleiessig zu benutzen pflegt. Für erstere hat man die, bei Mengen von 0,5 bis 3 g in Betracht kommende Absorptionszahl durch Vorversuche zu bestimmen; sie ist in der Regel sehr gering, namentlich für saure Lösungen (BAUER, Z. 38, 1066; Z. ang. 1, 385), kann aber zuweilen, z. B. bei colonialen Producten, auch einen Fehler von 2 bis 2,5 Drehungsgraden verursachen (TERVOOREN, D. Z. 28, 1290). Das Volum der 3 g Blutkohle beträgt nach KOYDL (Ö. 20, 700) 1,95 ccm, die Anbringung einer entsprechenden Correctur ist aber nicht erforderlich, da sich erfahrungsgemäss der betreffende kleine Fehler und der durch Absorption seitens der Kohle verursachte gerade aufheben (KOYDL, Z. B. 21, 643). Am kräftigsten wirkt die Kohle, wenn sie von vornherein mit zugesetzt, also während der Inversion zur Anwendung gebracht wird, wobei sie das bei manchen Melassen u. dergl. sehr unangenehme Nachdunkeln verhindert; nach PELLET (Bl. Ass. 16, 1007 und 1146) soll man aber Kohle, da sie stets reducirenden Zucker absorbirt, entweder völlig vermeiden, oder, wenn dies nicht angeht, sie jedenfalls erst nach beendigter Inversion zufügen.

Eine Klärung mit Bleiessig ist selbstverständlich nur vor der Inversion zulässig (GANTENBERG, Chz. 11, 953; BURKHARD, Chz. 11, 1042; HERLES, Z. B. 12, 381 und Z. 38, 980; HERZFELD, Z. 38, 699), und soll sich jedenfalls auf die möglichst kleinste Menge beschränken. Verbleibt ein geringer Ueberschuss Bleiessig, so wird er entweder beim Zusatze der Salzsäure ausgefällt, — was bei Anwendung von 5 ccm 38procentiger Salzsäure das Resultat der Inversion nachweislich nicht beeinträchtigt (HERLES, a. a. O.) —, oder man beseitigt ihn mittelst wässeriger schwefliger Säure vom specifischen Gewichte 1,030 bis 1,040 (GILL, Z. 21, 259; PELLET, Bl. Ass. 8, 623 und 14, 794); verbleibt aber ein

grösserer Ueberschuss, so entbleit man entweder mittelst Sodalösung, oder mittelst Natriumoxalat (STRIEGLER, Z. 40, 964; 42, 457), Kaliumoxalat (WENDELER, D. Z. 26, 1542), Ammoniumoxalat (ZAMARON, Bl. Ass. 13, 346), oder, was nach HERZFELD (a. a. O.), STROHMER und CECH (Ö. 17, 747), sowie nach BORNTRAEGER (Z. ang. 1894, 554) weit zweckmässiger ist, mit gesättigter Natriumsulfatlösung, oder, nach BORNTRAEGER (Z. ang. 1894, 521) mittelst Dinatriumphosphat, oder endlich mittelst wässeriger schwefliger Säure, die sich vortheilhaft auch durch concentrirte Natriumsulfitlösung ersetzen lassen soll (PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 873); die beiden letztgenannten Mittel wirken gleichzeitig kräftig entfärbend. Wird bei der Inversionspolarisation mit Bleiessig geklärt, so soll man nach PELLET (a. a. O.) auch bei der directen Polarisation ebenso verfahren: man versetzt mit Bleiessig, bis keine Fällung mehr erfolgt, entbleit mit Soda, oder besser mit wässeriger schwefliger Säure, und stellt die Drehung ebenfalls direct in der schwach sauren Lösung fest. Zu beachten ist, dass schon der kleinste Ueberschuss von Soda, beim längeren Stehen, oder beim Erwärmen concentrirter Invertzuckerlösungen, zersetzend wirkt, dass diese daher, falls Soda zur Ausfällung des Bleies gedient hat, möglichst rasch untersucht werden sollen (BORNTRAEGER, Z. ang. 1894, 1034). Nach WOHL erfolgt die Entbleiung der zur directen Polarisation bestimmten Lösungen am besten durch Einleiten von Kohlensäure bis zur sauren Reaction, wobei das Verdünnen und Wiederausfällen erspart, und ein sehr blankes Filtrat erhalten wird.

Unter allen Umständen bietet aber die immer noch sehr allgemein übliche Anwendung von Bleiessig grosse Nachtheile, die namentlich dann besonders scharf hervortreten, wenn die zu untersuchenden Substanzen, wie die meisten Producte der Colonialzuckerfabrikation, schon selbst reducirenden Zucker enthalten, der durch Bleiessig, wie schon weiter oben erörtert, in weitgehendem, je nach Mengenverhältnissen, Temperaturen, Einwirkungszeiten, u. s. f., sehr veränderlichem Maasse zersetzt, gefällt, oder umgelagert wird. Nach PELLET (Bl. Ass. 16, 1007 und 1146; 17, 52; S. B. 25, 536) soll man daher, wie schon EDSON (Z. 40, 1037) empfahl, den basischen Bleiessig stets durch neutrales Bleiacetat ersetzen, oder ihn mit Essigsäure soweit neutralisiren, dass er auf empfindliches Lackmuspapier nicht mehr einwirkt; es tritt dann weder Fällung reducirender Stoffe ein, noch Veränderung des Drehungsvermögens, allerdings wird aber

bei vielen Producten auch die gewünschte Entfärbung nicht erreicht. Von den für solche Fälle vorgeschlagenen ergänzenden Hülfsmitteln sind zwar einige, wie frisch bereitetes Chlorwasser nach ZAMARON (Bl. 16, 337 und 20, 161) und PELLET (Bl. Ass. 16, 1146), concentrirte Chlorkalklösung nach PELLET (Bl. Ass. 17, 52), und kalt gesättigte Kaliumpermanganat-Lösung nach KOPERSKI (D. Z. 24, 1043) und BUISSON (Bl. Ass. 16, 343; 19, 1232; 20, 259 und 273) zweifellos wirksam; sie müssen jedoch in bedeutenden Mengen zugesetzt werden, die starke Verdünnung bedingen, und auch sonstige Nachtheile herbeiführen können.

An Stelle des Bleiessigs schlug MORPURGO (C. 98, 532) Bleicarbonat in Form frisch gefällten Breies vor, und WOLF (Ö. 17, 276) Chlorblei, das die in Syrupen und Melassen enthaltenen fremden Substanzen und Farbstoffe grösstentheils niederschlägt, und die Drehung des Invertzuckers nicht merklich beeinflusst. HERLES (Z. B. 13, 559; 14, 343) erhielt jedoch mit Chlorblei, sowie mit neutralem Bleinitrat. keine guten Resultate, fand hingegen im basischen Bleinitrat eine gleichzeitig klärende und auf das Kräftigste entfärbende Substanz, die auch noch den Vorzug hat, unlöslich zu sein, und daher weder die Invertzuckerlösung mit Bleisalzen anreichert, noch deren Rotation verändert. Zur Darstellung des basischen Bleinitrates löst man einerseits 100 g festes Natronhydrat, andererseits 1000 g neutrales Bleinitrat in je zwei Litern Wasser, mischt die Lösungen, wäscht das ausfallende basische Nitrat völlig aus, und rührt es mit Wasser zu einer entsprechend dichten Milch an; man kann es aber auch erst innerhalb der Zuckerlösung, die jedoch nicht alkalisch sein darf, durch Zusatz der Lösungen von Natronhydrat und neutralem Bleinitrat bilden. Zur Klärung, die zweckmässiger Weise bei der directen und bei der Inversions-Polarisation vorzunehmen ist, genügen selbst für Melassen Zusätze von je 15 ccm der beiden Lösungen (MATEGCZEK, HERLES und STIFT, Chz. 21, 465), und Versuche mit synthetischen Gemischen, die u. a. Weinsäure, Aepfelsäure, Asparaginsäure, Arabinsäure, Invertzucker, Raffinose, Dextran, und gewöhnliche sowie mit Aetzkalk behandelte Zersetzungsproducte des Invertzuckers und überhitzten Rohrzuckers enthielten, ergaben hinsichtlich Fällungs- und Entfärbungsvermögen des Präparates ganz vortreffliche Erfolge (KOYDL, Z. B. 21, 662 und 671); dass dieses, wie PELLET angiebt, in Gegenwart von Invertzucker, also z. B. für die Producte der Colonialzuckerfabrikation, wenig geeignet, ja unanwendbar sei (Bl. Ass. 14, 794; 16, 1146), bestreitet

daher Herles ganz entschieden (Z. B. 21, 189). Das bei der Bildung des basischen Bleinitrates gemäss der Gleichung

$$2\,Pb(NO_3)_2 + 2\,NaOH = Pb(NO_3)_2 . Pb(OH)_2 + 2\,NaNO_3$$

entstehende Alkalinitrat erhöht das Drehungsvermögen des Invertzuckers, und man hat sich demgemäss, bei $t = 20^0$, der veränderten Formel

$$Z = \frac{100\,S}{143{,}5 - 0{,}5\,t}$$

zu bedienen; auch Stift (Ö. 20, 548) bestätigte diese Constante, und ebenso Herzfeld (Z. 40, 194), der jedoch darauf aufmerksam macht, dass das Klärmittel vorsichtig zu handhaben, und namentlich die Natronlauge nicht im Ueberschusse, und am besten nur tropfenweise beizufügen sei, falls nicht Zucker mit niedergerissen werden solle. Nach Koydl (Z. B. 21, 671) ist die Constante 143,5, oder noch genauer 143,47, völlig zutreffend, wenn die Vorschrift von Herles befolgt wird; bei der Analyse von Producten, zu deren Klärung schon wenige Cubikcentimeter Zusatz ausreichen, soll man jedoch die Constante 132,66 (für $t = 20^0$) beibehalten.

Untersucht man Syrupe oder Melassen nach Clerget-Herzfeld, so ist bei Anwendung des halben Normalgewichtes (13,024 g) Substanz die Constante 142,66 einzusetzen, da die Einwirkung der Säuremenge durch die Gegenwart der Nichtzuckerstoffe (namentlich der Salze), die die Linksdrehung des Invertzuckers erhöhen, erfahrungsgemäss ausgeglichen wird; brächte man jedoch z. B. nur ein viertel Normalgewicht (6,512 g) Substanz in Lösung, so würde der Einfluss der Verdünnung schon überwiegen, und man hätte die dem Mittelwerthe zwischen 6 und 7 g Substanz entsprechende Constante 142,22 zu wählen (Wohl, Z. 38, 763).

Koydl (Ö. 20, 700) empfiehlt, bei der Analyse von Syrupen und Melassen die Clerget-Herzfeld'sche Methode dahin abzuändern, dass man nicht das halbe Normalgewicht Substanz zu 75 ccm zu lösen beginne, sondern zunächst jenes berechnete Gewicht auf 250 ccm bringe, das nöthig ist, um in 75 ccm Lösung das halbe Normalgewicht Trockensubstanz zu haben. Ein solches Verfahren ist stets und für alle Producte anwendbar, und erlaubt alle Polarisationen mittelst der nämlichen Lösung auszuführen; ferner heben sich gerade bei Anwendung von 13,024 g Trockensubstanz, nicht aber bei jener von 13,024 g Substanz, der erhöhende Einfluss der Salze auf die Drehung des Invertzuckers, und der erniedrigende des Wassergehaltes auf, während bei jeder

weiteren Verdünnung der Einfluss der letzteren schon vorherrscht. Setzt man für reinen Zucker bei $t = 20^0$ die Constante $C = 32,66^0$, so findet man, bei Befolgung dieser Arbeitsweise, für Lösungen von über 85 Reinheit den Mittelwerth $C = 32,67^0$, und für solche unter 85 Reinheit $C = 32,73^0$; der organische, optisch-inactive Nichtzucker der Syrupe und Melassen verändert nachweislich diese Constanten nicht; für Salzgehalte von 1 bis 25 Proc. der Trockensubstanz hat KOYDL eine besondere Tabelle entworfen, die für Reinheiten von 40 bis 95 die Constanten bei $t = 20^0$ angiebt, doch erweist sich eine jedesmalige Berücksichtigung der Differenzen als für die Praxis unnöthig.

Die Thatsache, dass Melassen, Endsyrupe, Abläufe u. dergl., auch bei sonst normaler Beschaffenheit, bei Abwesenheit von Invertzucker, und bei peinlich genauer Ausführung der Inversions-Analyse, häufig Differenzen von 1 Proc. und mehr gegenüber der directen Polarisation ergeben, war zwar allen Praktikern seit Langem bekannt, ermangelte aber einer zureichenden Erklärung; eine solche gab erst neuerdings EHRLICH (Z. 53, 809) auf Grund der Eigenschaften, die er bei den in den Melassen reichlich vorhandenen Aminosäuren vom Typus des Leucins und Isoleucins beobachtete. Isoleucin zeigt z. B. in salzsaurer Lösung $\alpha_D^{20} = +36,8^0$, in alkalischer Lösung aber eine fast viermal grössere Linksdrehung; diese muss also, bei directer Polarisation isoleucinhaltiger Massen unter Bleiessigzusatz, zu wenig Rohrzucker auffinden lassen, während wieder, in Folge der bei der Inversionspolarisation in salzsaurer Lösung hervortretenden Rechtsdrehung, auch die Menge des Invertzuckers zu klein erscheinen wird. Wie bedeutend diese Wirkung sein kann, zeigt z. B. die Untersuchung der an Aminosäuren besonders reichen, eingedickten sogen. Melassen-Schlempe, deren directe Polarisation in einem Falle zu $+4,6^0$ befunden wurde, während die Inversions-Polarisation $+9^0$ ergab.

Andere Methoden. Neben den bisher erörterten Methoden sind noch eine Reihe anderer Bestimmungsarten des Zuckers empfohlen worden, die hier nur kurz erwähnt seien, da sie theils bloss beschränkte Anwendung fanden, theils überhaupt lediglich historisches Interesse bieten.

DUBRUNFAUT schlug vor (S. ind. 4, 203), die zunächst invertirte Zuckerlösung durch ein bis zwei Minuten langes Kochen mit titrirter Alkali- oder Zuckerkalklösung bei 100° zu zersetzen, den durch die entstehenden Säuren nicht neutralisirten Theil

des Alkalis oder Kalkes mit Normalsäure zurück zu titriren, und je 14,1 g Soda als 100 g invertirtem Zucker entsprechend zu rechnen; DUBRUNFAUT und LEPLAY erkannten jedoch später selbst, dass die Reaction von der Concentration und der Kochdauer abhängig sei, und daher ganz unregelmässige Zahlen liefere, und dies bestätigten auch HERZFELD (Z. 43, 745) und CLAASSEN (Z. 52. 107). — DUBRUNFAUT versuchte hierauf den Zucker als Baryumsaccharat auszufällen, und gab an, auf diesem Wege gute Resultate erzielt zu haben; WACHTEL (Ö. 22, 138) und LEPLAY (Bl. Ass. 3, 171) fanden dies jedoch weder für wässerige noch für alkoholische Lösungen bestätigt. — PÉLIGOT (C. r. 32, 337) bestimmte die Aufnahmefähigkeit der Zuckerlösungen für Kalk; man betrachtete 6,5 Theile, später nach GROUVEN (Z. 10, 50) 7 Theile Aetzkalk als 45 Theilen Rohrzucker äquivalent.

Nach RIFFARD (C. r. 77, 1103) sollte die Quantität Zucker, die die Fällung einer gewissen Menge Eisen durch Ammoniak hindert, eine constante sein, nämlich für je 1 g Eisenchlorid 25,87 g Saccharose betragen. — MAUMENÉ (C. r. 30, 314) rieth, je 1 Theil Zucker mit 30 bis 40 Theilen Zinnchlorür abzudampfen, den auf 130° erhitzten Rückstand mit stark angesäuertem Wasser auszuziehen, und 100 Theile des zurückbleibenden reinen Caramelins als aus 158,33 Theilen Zucker entstanden zu betrachten. — JONES (N. 27, 948) bestimmte den Zucker durch Titration in verdünnter Lösung mit durch Schwefelsäure angesäuertem $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganat; in etwas abgeänderter Gestalt hat KARCZ dieses Verfahren wieder aufgenommen (Ö. 20, 698). — Auch colorimetrische Methoden, z. B. unter Benutzung von α-Naphtol, sind vorgeschlagen worden; ferner empfahl SCHWARTZKOPFF (N. Z. 29, 3) sein oben erwähntes Verfahren auch zu quantitativen Zwecken zu benutzen, indem man Zahl, Stärke und Färbung der Caramelringe mit den an gewissen Normalmustern erhaltenen vergleicht.

Auf physikalischer Grundlage, nämlich auf Messung der beim Invertiren eintretenden Contraction, beruhte das Verfahren CHANCEL's (C. r. 74, 367). Die Schwingungsdauer eines Pendels oder einer Magnetnadel in Zuckerlösungen, das Transpirationsvermögen, und die mittelst des Tropfengewichtes bestimmte Capillaritätsconstante, versuchten SCHEIBLER (Z. 22, 297), und die letztere sowie die Adhäsion von Glasplatten auch LANDOLT (Z. 34, 732), WEISS (N. Z. 35, 51), und HEINZE (D. Z. 27, 14), vergeblich analytischen Bestrebungen dienstbar zu machen. — FARKAC (Ö. 4,

384) wollte den Gehalt einer Zuckerlösung durch den Widerstand messen, den sie dem Durchgange eines elektrischen Stromes von bekannter Stärke entgegensetzt, doch sind seine Angaben schwer begreiflich, da doch Zucker überhaupt ein Nichtelektrolyt ist. Auf diese seine Eigenschaft gründen sich sogar umgekehrt Methoden von Reichert (F. 28, 1) und von Arrhenius (Z. Ph. 9, 487) zur Bestimmung des Aschengehaltes von Zuckerlösungen aus ihrem elektrischen Leitungsvermögen, unter Berücksichtigung der durch die Anwesenheit des Zuckers veränderten Viscosität der Flüssigkeiten; in ihrer bisherigen Form ermangeln übrigens diese Verfahren noch genügender Einfachheit und Zuverlässigkeit (Landolt, Z. 39, 638; Fock, Z. 39, 710).

c) Rohrzucker neben Pentosen.

Ueber den Nachweis von Rohrzucker neben Pentosen, und umgekehrt, liegen besondere Versuche nicht vor; quantitativ können die Pentosen, wie Stift (Ö. 28, 256) im Gegensatze zu Andrlik (Z. B. 23, 314) feststellte, auch bei Gegenwart von Rohrzucker nach der Tollens'schen Destillations-Methode bestimmt werden. Dass der Rohrzucker hierbei selbst eine gewisse Menge Furol ergebe, nach Tollens, Kröber und Rimbach (Z. ang. 1902, 508) etwa 1,15 Proc. Pentosan entsprechend, soll nach Jäger und Unger (B. 36, 1222) auf Irrthum beruhen, da die betreffende Substanz kein Furol ist, und durch Barbitursäure nicht gefällt wird (s. oben).

d) Rohrzucker neben Glykose.

Zur Erkennung grösserer Mengen Glykose neben Rohrzucker, z. B. in den aus Rohrzucker und krystallisirtem oder krystallinischem Stärkezucker dargestellten Gemischen, die zeitweilig auf dem nordamerikanischen Markte aufzutauchen pflegten, bringt man nach Casamajor (Z. 32, 713) gleiche Mengen des zu untersuchenden und eines vollkommen reinen Zuckers in zwei gleich grosse Bechergläser, feuchtet beide mit einer geringen Menge Wasser gleichmässig an, mischt sorgfältig, und stellt in ein heisses Wasserbad ein; nach zehn Minuten erscheint der reine Zucker gleichmässig nass und syrupös, während der verfälschte eine klebrige, breiige, dicke Masse bildet. Als Reaction auf Rohrzucker, auch neben 90 und mehr Procent Glykose, eignet sich

nach PAPASOGLI die weiter oben beschriebene Violettfärbung mit Kobaltnitrat, mit dem der Traubenzucker nur eine flüchtige und bald verblassende Blaufärbung ergiebt (Z. 45, 700).

Der qualitative Nachweis kleinerer Mengen Glykose neben Rohrzucker kann nach allen den bei der Beschreibung des Traubenzuckers erwähnten Verfahren geschehen, insofern durch sie nicht gleichzeitig auch die Saccharose chemisch angegriffen wird. Als besonders empfindlich empfiehlt GAWALOWSKI die Reaction mit kalter Kupfer-Ammoniumtartrat-Lösung oder mit Ammonium-Molybdat (C. 98b, 1242), SIEBEN (Z. 34, 837) die mit BARFOËD's essigsaurer Kupferacetat-Lösung, SJOLLEMA (Chz. 21, 739) die mit seiner concentrirteren ammoniakalischen Kupfersulfat-Lösung, LINDO (Z. 28, 1067) seine Brucin-Reaction, und MAUMENÉ die Braunfärbung, die beim Erhitzen einer etwa 25 procentigen Lösung des fraglichen Zuckers mit einigen Tropfen Silbernitratlösung eintritt. Nach HERZFELD (N. Z. 3, 165) scheidet eine vollkommen neutrale Lösung von Seignettesalz und basisch kohlensaurem Kupfer (das man durch Fällen von Kupfersulfat mit Soda erhält), beim Kochen mit reinen Zuckerlösungen keinerlei Niederschlag ab, während bei gleichzeitiger Anwesenheit auch nur geringer Mengen Traubenzucker Kupferoxydulhydrat ausfällt.

In der Praxis dient indessen zum qualitativen Nachweise von Glykose neben Saccharose fast ausschliesslich die FEHLING'sche Lösung, wobei man annimmt, dass diese stets nur vom Traubenzucker, nicht aber vom Rohrzucker reducirt werde. Diese Voraussetzung trifft aber keineswegs für alle Fälle zu, denn obwohl es richtig ist, dass dem Rohrzucker an sich reducirende Eigenschaften nicht zukommen, so können doch solche, in Folge beginnender Zersetzungen oder secundärer Reactionen, deutlich zu Tage treten. Umstände, die in diesem Sinne wirken, sind z. B. lange andauerndes Erwärmen, und zwar schon bei 60 bis 70° (TOLLENS, Z. 32, 714), zu hohe Concentration oder zu grosser Ueberschuss der Lösung, und zu starkes Erhitzen (PAULY, Z. 35, 633; LIPPMANN, Z. 35, 642; HERZFELD, Z. 35, 643), zu grosse Verdünnung der Kupferlösung (DEGENER und SCHWEITZER, Z. 36, 183), unvollständige Mischung der Zucker- und der Kupferlösung, sowie ungleichmässiges Anwärmen der Mischung (LIPPMANN, Z. 37, 67), u. s. f. In allen diesen Beziehungen ist daher grösste Vorsicht geboten, und die Anwesenheit von Glykose, namentlich von kleinen Mengen, ist nur dann mit Bestimmtheit zu behaupten, wenn Controlversuche mit reiner Saccharose unter den nämlichen

Versuchsbedingungen bewiesen haben, dass letztere richtig gewählt sind, also keine Abscheidung von Kupferoxydul durch Nebenreactionen begünstigen.

Die quantitative Bestimmung von Glykose neben Rohrzucker mittelst FEHLING'scher Lösung ist nach den älteren Methoden nicht möglich, da bei Ueberschuss von Alkali auch die Saccharose etwa reducirend wirkt (SCHEIBLER, Z. 19, 386; MAUMENÉ, J. fabr. 27, 29; FELTZ, Z. 23, 36), ferner ein Theil von ihr zerstört werden kann (FELTZ, S. ind. 3, 7; Z. 23, 668; LOISEAU, C. r. 1873, 36), und endlich nach SCHEIBLER (B. 5, 928) das ganze Resultat lediglich davon abhängt, mit welcher Schnelligkeit die Operation vorgenommen wird. Dagegen kann man, nach SOXHLET, bei Anwendung seiner Methode, die Bestimmung der Glykose auch neben Rohrzucker ausführen, weil die Lösungen nur kurze Zeit auf einander einwirken, und das Kupfer durch den rasch reducirenden Traubenzucker aus der Lösung weggeschafft wird, bevor es die Saccharose anzugreifen vermag; bei sehr kleinen Mengen (nur wenigen Zehnteln) Glykose werden jedoch die Ergebnisse unsicher (HERZFELD, Z. 35, 632). Auch EISSFELDT und FOLLENIUS (Z. 27, 727) geben an, man könne für Lösungen, die bis 20 Proc. Rohrzucker neben Glykose enthalten, mittelst Kupferlösung, in der höchstens 1 Proc. Alkali vorhanden sei, bei nicht mehr als viertelstündigem Kochen vollkommen genaue Resultate erlangen, da unter diesen Bedingungen die Saccharose ganz unverändert bleibe.

Die von SACHSSE vorgeschlagene Bestimmungsweise, die Saccharose zu invertiren, den Gesammtgehalt der Lösung an reducirendem Zucker mit FEHLING'scher Flüssigkeit, und den Glykosegehalt mit seiner Quecksilberlösung zu ermitteln, und hieraus auf die vorhanden gewesenen Mengen Glykose und Invertzucker zu schliessen, liefert nach STROHMER und KLAUSS (Ö. 6, 619) schlechte Resultate, weil die stark alkalische Quecksilberlösung die Saccharose sehr rasch angreift; befriedigendere Zahlen erhält man bei Anwendung der von HEINRICH empfohlenen Jodquecksilberlösung, die im Liter nur 10 g Aetzkali enthält.

Methoden zur Bestimmung von Glykose neben Rohrzucker aus dem Drehungs- oder aus dem Reductionsvermögen der Lösung vor und nach der Inversion sind jedenfalls möglich und für manche Zwecke der Praxis brauchbar (LANDOLT, B. 21, 196; LÉGIER, Bl. Ass. 8, 20; KONINGH, C. 96 b, 641; SCHMIDT, Chz. 26, R. 343), zur Zeit jedoch nicht genügend ausgearbeitet. Das

Nämliche gilt von WINTER's, auf die verschiedene Löslichkeit der Bleiverbindungen gegründetem Fällungsverfahren (Z. 38, 783), sowie von den Gährungsverfahren, die auf Benutzung gewisser, nur den Traubenzucker, nicht aber den Rohrzucker assimilirender Mikroorganismen beruhen, z. B. mancher Mucorarten (HANSEN, C. 88, 1391; GAYON, Bl. II, 31, 139).

Nach KJELDAHL (Ö. 10, 879), sowie nach O'SULLIVAN und THOMPSON (N. 62, 280), lässt sich Rohrzucker neben Glykose vortheilhaft mittelst Invertin bestimmen. Nachdem man die Rotation α und das Reductionsvermögen k der ursprünglichen Flüssigkeit ermittelt hat, versetzt man einen aliquoten Theil, z. B. 50 ccm, mit einigen Cubikcentimetern Hefenauszug (oder mit einem Gemische reiner Hefe und etwas alkoholischer Thymollösung, die die Gährung verhindert, auf das Invertin jedoch nicht einwirkt), hält vier Stunden auf 52 bis 55°, bringt hierauf das Volumen der Lösung auf 100 ccm, filtrirt, und stellt, unter denselben Umständen wie anfangs, abermals die Rotation α' und das Reductionsvermögen k' fest, indem man beide auf das ursprüngliche Volumen bezieht. Aus der Abnahme des Drehungs-, und aus der Zunahme des Reductionsvermögens lässt sich der Gehalt an Rohrzucker berechnen, und zwar soll man auf beide Weisen eine und dieselbe Zahl erhalten; doch sind schon geringe Beobachtungsfehler von erheblichem Einflusse.

Ist neben Rohrzucker nicht reiner Traubenzucker vorhanden, sondern roher Stärkezucker, wie z. B. in manchen Fruchtconserven und dergleichen, so gestalten sich die üblichen Bestimmungsmethoden ungenau, da die Bestandtheile des Stärkezuckers das Reductionsvermögen der invertirten Saccharose in bedeutendem, und je nach ihrer Beschaffenheit wechselndem Maasse verändern, und ebenso (wenngleich in geringerem Grade) auch ihr Drehungsvermögen beeinflussen (SCHREFELD, Z. 52, 204); die entgegengesetzten Angaben von SCHMIDT (C. 1902b, 1017) bedürfen jedenfalls weiterer Prüfung.

e) Rohrzucker neben Fruktose.

Fruktose lässt sich neben Rohrzucker sehr sicher mittelst SJOLLEMA's verdünnter (ammoniakalischer Kupferacetat-) Lösung nachweisen (Chz. 21, 739), doch muss, wie schon bei Beschreibung der Fruktose erwähnt wurde, auch die Verdünnung der Zuckerlösung eine genügende sein.

f) Rohrzucker neben Invertzucker.

Als Reaction auf Rohrzucker neben grossen Mengen (90 Proc. und mehr) Invertzucker ist die Violettfärbung mit Kobaltnitrat nach PAPASOGLI anwendbar; die Bestandtheile von Wein, Honig, Liqueuren, u. s. f. stören sie nicht, dagegen müssen Arabinsäure oder Dextrine mit ammoniakalischem Bleiessig bezw. Barytlösung ausgefällt werden (Bl. Ass. 13, 68).

Alles über den qualitativen Nachweis des Traubenzuckers neben Saccharose Gesagte gilt auch für jenen des Invertzuckers, und angesichts der Wichtigkeit, die derartigen Bestimmungen häufig in der analytischen Praxis zukommt, ist auch hier zur grössten Vorsicht bei Anstellung und Deutung der Versuche zu mahnen, um so mehr, als neben den weiter oben genannten noch neue Fehlerquellen zu berücksichtigen sind.

Zunächst ist zu bemerken, dass der qualitative (und noch mehr der quantitative) Nachweis des Invertzuckers keineswegs identisch mit dem reducirender Substanz überhaupt ist, und dass daher die Bestimmung des ganzen vorhandenen Reductionsvermögens einer Lösung durchaus nicht einer solchen ihres wirklichen Invertzuckergehaltes gleichzukommen braucht. Häufig wird ausdrücklich nur nach letzterem gefragt, z. B. bei der Werthbemessung der Rohzucker, häufig aber muss auch das gesammte Reductionsvermögen berücksichtigt werden, z. B. bei der Untersuchung in mehr oder minder weitgehender Zersetzung begriffener Producte oder Zwischenproducte der Fabrikation. Aus dem in der Praxis vielfach üblichen Verfahren, z. B. jede beliebige Ausscheidung aus FEHLING'scher Lösung ohne Weiteres als von Invertzucker herrührend anzusehen, oder auf solchen zu berechnen darf daher keinesfalls die stillschweigende Folgerung gezogen werden, es habe sich in allen diesen Fällen wirklich um Invertzucker, oder nur um Invertzucker gehandelt.

Zu den Bestandtheilen der Rübensäfte, Rohrzucker, Syrupe, Melassen u. s. f., die z. B. FEHLING'sches Reagens zu reduciren vermögen, ohne doch Invertzucker zu sein, gehören vor Allem, unter den oben erwähnten Umständen, der Rohrzucker selbst, sodann gewisse seiner Ueberhitzungsproducte, besonders die in Gegenwart von Alkali oder Kalk gebildeten, sowie einige bei ungenügender Zerstörung von Invertzucker mittelst Kalk entstehende Derivate (HERZFELD, Z. 40, 266 und 280; JESSER, Ö. 26, 828). Ferner sind zuweilen organische Stoffe nicht näher bekannter

Natur vorhanden, die auch nach dem Aufkochen der Lösungen mit Natron, wobei wirklicher Invertzucker vollkommen zerstört wird, immer noch reducirend wirken, und namentlich in einigen Jahrgängen auffällig hervortreten sollen (BODENBENDER, D. Z. 9, 1302; CLAASSEN, Z. 44, 613); die durch die Gegenwart solcher Stoffe bedingten Fehler lassen sich entweder dadurch vermeiden, dass man die Reductionsversuche zweimal, vor und nach dem Aufkochen mit Natron, anstellt (BODENBENDER, a. a. O.; HERZFELD, Z. 34, 1341), oder dadurch, dass man die Lösungen zunächst klärt, und zwar entweder mit Blutkohle, die jene Körper vollständig absorbiren soll (STRIEGLER, Z. 42, 457), oder mit Bleiessig. Die Wirkung dieser Klärung ist jedoch keine unbestritten feststehende: Blutkohle soll auch den Invertzucker selbst absorbiren, was nach STRIEGLER jedoch nur für reine, nicht für stark Rohrzucker-haltige Lösungen zutrifft (Chz. 20, R. 268); während ferner HERZFELD (Z. 35, 967) der Ansicht ist, dass alle bisher bekannten fremden Substanzen reducirender Natur, soweit sie durch Alkali unzerstörbar sind, durch Bleiessig ausgefällt werden, soll es nach BODENBENDER (Z. 36, 12), sowie BODENBENDER und SCHELLER (Z. 37, 138) doch auch reducirende Stoffe solcher Art geben, bei denen dies nicht der Fall ist (wenngleich sich schwer einsehen lässt, wie diese zwar gegen Alkalien beständig sein, gleichzeitig aber doch die FEHLING'sche Lösung reduciren sollen). Nach PELLET (S. B. 17, 189) entstehen derartige Körper bei der Einwirkung der Alkalien und des Kalkes auf gewisse organische Nichtzuckersubstanzen, und geben zwar mit FEHLING'scher Lösung dichte, grünliche Niederschläge, wirken aber auf Salmiak-haltige PELLET-sche Lösung nicht reducirend; ein gleiches Verhalten stellte auch schon DEGENER (Z. 35, 638) gegenüber der SOLDAINI'schen Lösung fest. Bei der Bestimmung des Reductionsvermögens von Fabrikationsproducten mittelst FEHLING'scher Lösung wird man daher in der Regel bei directer Probeanstellung zu höheren Ergebnissen gelangen, als nach vorheriger Klärung mit Bleiessig (HERZFELD, Z. 40, 275), da eben letzterer, wenn nicht die gesammte, so doch sicherlich die weitaus grösste Menge der fremden reducirenden Stoffe abscheidet; stellt man also zwei Versuche, vor und nach der Bleiessig-Klärung, an, so wird der erste die gesammten reducirenden Stoffe, der zweite wesentlich nur den Invertzucker ergeben, und man könnte diese sogar auf solche Weise ziemlich angenähert neben einander bestimmen (PELLET, J. fabr. 31, 16). In der That kommt nicht selten die Summe des Reductions-

vermögens der geklärten Lösung, sowie der durch Bleiessig gefällten, und aus dem Niederschlage mittelst Schwefelwasserstoff wieder in Freiheit gesetzten organischen Substanzen, fast genau dem Reductionsvermögen der ursprünglichen, ungeklärten Flüssigkeit gleich (LEPLAY, J. fabr. 30, 13; LAGRANGE, C. r. 97, 857). Da aber der Bleiessig, wie schon oben wiederholt erwähnt, unter Umständen auch bedeutende Mengen reducirender Zucker mit auszufällen, und die Drehung der in Lösung verbleibenden stark zu verändern vermag, so erscheint seine Anwendung nach PELLET jedenfalls bedenklich, und soll, wenn irgend möglich, ganz vermieden werden (Bl. Ass. 14, 28 und 562); als gerade bei solchen Untersuchungen besonders nützliches Entbleiungsmittel, das das Blei fast momentan und quantitativ in Gestalt feinsten Pulvers ausfälle, empfahl DIAMANT Zinkstaub (Chz. 21, 982), doch vermochten STIFT (Ö. 27, 167 und 340) mit diesem gar keine, und SCHANDER (Chz. 22, R. 264), sowie XHONNEUX (S. B. 29, 176) und PELLET (S. B. 29, 225) nur sehr mässige Erfolge zu erzielen.

Fehlerquellen anderer Art können durch gewisse, mit Reductionsvermögen begabte Substanzen verursacht werden, die sich zuweilen in Rohstoffen und Erzeugnissen der Fabrikation vorfinden, z. B. Vanillin (SCHEIBLER, B. 13, 335; LIPPMANN, Z. 30, 34), Brenzcatechin (LIPPMANN, Z. 38, 455; WOHL, Z. 38, 458), und manche, nicht dem Kreise der Kohlenhydrate entstammende Zersetzungsproducte; ferner kann der Invertzucker, auch wenn er als solcher wirklich zugegen war, Ueberhitzung oder allzu starker Concentration unterworfen gewesen sein, wobei wie sein Drehungs-, so auch sein Reductions-Vermögen weitgehenden Veränderungen ausgesetzt ist, die nachträglich nicht leicht ohne Weiteres zu erkennen, und noch weniger (z. B. durch 15 Minuten langes Erwärmen mit fünf Volumprocenten Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,188 im Wasserbade, bei 70°, unter starkem Umschütteln) mit Sicherheit und vollständig zu beheben sind (DEGENER, D. Z. 13, 28 und 19, 1244; Z. 36, 344). Endlich spielen die Umstände der Versuchsanstellung, z. B. die Art des Mischens und Umschüttelns der Zucker- und Kupferlösung, die Vollständigkeit und Gleichmässigkeit dieser Mischung, die Zeitdauer des Anwärmens, die Art der Erhitzung (im Reagensglase über freier Flamme, in Gläsern oder Kolben verschiedener Gestalt über freier Flamme, auf Drahtnetz oder Asbestplatte) u. dgl. m., eine ausserordentlich wichtige, den Eintritt sowie den Grad des Eintrittes der Reaction beeinflussende Rolle (LIPPMANN, Z. 35, 643 und 37, 67; SCHEIBLER, Z. 37, 71).

Weitere Fehlerquellen, die das Resultat in umgekehrtem Sinne wie die Erstgenannten beirren, können durch die Gegenwart von Substanzen bedingt sein, die die Abscheidung des reducirten Kupferoxyduls stören oder behindern; neben Ammoniak und anderen einfacheren Aminen gehören zu diesen nach DEGENER (Chz. 21, R. 203) namentlich die Amide und Amidosäuren, es kann z. B. schon durch kleine Mengen Asparagin die Abscheidung des Kupferoxyduls bei 100° um 28 bis 60 Proc. verringert werden, ganz abgesehen vom Einflusse des abgespaltenen Ammoniaks.

Aus den angeführten Gründen, denen sich weiter unten noch einige andere anreihen werden, geht jedenfalls zur Genüge hervor, dass es nicht so leicht ist, über das Vorhandensein und die Menge des Invertzuckers in allen Fällen bestimmt zutreffende Angaben zu machen, und dass dem Analytiker nicht selten Umstände begegnen werden, die ihm grosse Zurückhaltung beim Aussprechen eines endgültigen Urtheils auferlegen müssen. Dies gilt namentlich betreffs der Reaction mit FEHLING'scher Lösung, bei der es z. B. zu bedenklichen Folgen führen würde, wollte man jede beliebige kleine Abscheidung von Kupferoxydul ohne Weiteres auf Invertzucker zurückführen (HERZFELD, Z. 38, 634).

An Stelle der FEHLING'schen Lösung hat DEGENER (Z. 35, 638; 36, 201) die SOLDAINI'sche empfohlen, und deren Vorzüge dahin zusammengefasst, dass sie (nach seiner Angabe dargestellt) nur von wirklichem Invertzucker, jedenfalls aber niemals von Rohrzucker reducirt werde, für sich allein oder mit Wasser erhitzt keinerlei Selbstzersetzung erleide, gegen die Anwesenheit von Ammoniumsalzen oder Ammoniak wenig empfindlich sei, und in Gegenwart von Rohrzucker auf kleinere Mengen Invertzucker mit erhöhter Schärfe reagire, so dass man, wie auch PREUSS (Z. 38, 722) bestätigte, statt 0,002 g noch 0,0005 g Invertzucker mit Sicherheit nachweisen kann, wenn die Lösung gleichzeitig 10 g Saccharose enthält. Ein Klären unreiner Zuckerlösungen mit Bleiessig ist nach DEGENER nicht unbedingt nöthig, jedoch insofern nützlich, als es die Färbung des Kupferoxyduls besser hervortreten lässt; man löst 10 g des Zuckers in 50 ccm Wasser, fügt 20 Tropfen Bleiessig bei, entbleit mit Soda, setzt 25 ccm der filtrirten Flüssigkeit zu 50 ccm auf dem Salzbade siedender Kupferlösung, kocht unter Umrühren fünf Minuten, kühlt rasch ab, filtrirt, und wäscht den Niederschlag aus. Nur rothes Kupferoxydul, das sich deutlich zu Boden setzt, ist für das Vorhandensein von Invertzucker beweisend, nicht aber eine blosse Trübung,

die auch durch einen kleinen Kalkgehalt der Zucker (auch nach der Klärung mit Bleiessig und Entbleiung) hervorgerufen werden kann (PARCUS, Chz. 12, 1316). — Alle späteren Beobachter sind darüber einig, dass der SOLDAINI'schen Lösung als qualitatives Reagens auf Invertzucker ein ausserordentlich hoher, wenn auch nicht unbedingter Werth zukommt, doch hat man sich genau an DEGENER's Vorschriften zu halten, widrigenfalls leicht Täuschungen unterlaufen können. Bei zu weit gehender Verdünnung, z. B. wenn neun Theile Wasser auf einen Theil SOLDAINI'scher Lösung kommen, scheidet diese schon beim Kochen für sich Kupferoxydul ab, und bei zu hoher Concentration, z. B. wenn man 10 ccm der Kupferlösung mit 5 g Rohrzucker fünf Minuten, oder 100 ccm mit 10 g Rohrzucker 15 Minuten kocht, bewirkt auch schon die reine Saccharose Reduction; eine Verdünnung der Kupferlösung mit $^1/_2$ Vol. Wasser ist jedoch zulässig, und macht das Reagens gegen sehr kleine Mengen Invertzucker sogar empfindlicher: es ergeben z. B. 0,002 g Invertzucker mit 100 ccm der Lösung fünf Minuten gekocht, 2,5 mg Kupfer, unter Beifügung von noch 50 ccm Wasser aber 5,2 mg (PARCUS, Chz. 12, 741 und 1316).

In der von NEUMANN (Ö. 25, 648) empfohlenen Form, Lösen von 10 g Rohrzucker in 25 ccm Wasser, Zusetzen von 100 ccm SOLDAINI'scher Lösung, und fünf Minuten langem Kochen (vom Beginne des Aufwallens an gerechnet), ist die Reaction seitens der Handelschemiker Oesterreich-Ungarns officiell vorgeschrieben (Ö. 30, 666).

Ausserordentlich geeignet zum Nachweise selbst von geringen Spuren Invertzucker neben Rohrzucker fand OST seine neuere, kupferärmere Lösung, die schon weiter oben beschrieben wurde (Chz. 19, 1830).

Von gleicher Empfindlichkeit, aber grösserer Zuverlässigkeit als die Reduction FEHLING'scher Lösung, sollte nach IHL (Chz. 12, 25) die einer schwach alkalischen Methylenblau-Lösung sein. Löst man 10 g eines Zuckers zu 50 ccm, klärt mit Bleiessig, entbleit mit so viel Soda, dass eine schwach alkalische Reaction verbleibt, setzt zwei Tropfen einer Lösung zu, die 1 g Methylenblau im Liter enthält, und kocht über freier Flamme, so tritt nach HERZFELD (Chz. 13, R. 68) in der That noch bei 0,02 bis 0,03 Proc. Invertzuckergehalt binnen ein bis zwei Minuten Entfärbung ein, die jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder der ursprünglichen Blaufärbung Platz macht. Wendet man keinen Bleiessig an, so wirken aber auch andere organische Stoffe entfärbend, insbesondere bei längerem Kochen (WEISBERG, Bl. Ass.

6, 532); ferner wird die Reaction verzögert oder ganz verhindert, falls Ammoniumsalze zugegen sind, tritt aber, bei Anwesenheit von Spuren Aetzkali und bei längerer Kochzeit, auch mit reinem Rohrzucker ein (WOHL, Z. 38, 347). Die von IHL angepriesenen Vorzüge der Methylenblau-Lösung sind demnach nicht vorhanden; immerhin aber ist das Reagens unter Umständen brauchbar und nützlich.

Eine sehr scharfe qualitative Reaction auf Invertzucker hat HERZFELD (Z. 34, 1341) auf die Löslichkeit der d-Fruktose in Aether begründet. Man lässt 20 g Zucker mit 100 ccm Alkohol von 99 Proc. fünf bis zehn Minuten auf dem Wasserbade kochen, versetzt nach dem Abkühlen mit 75 ccm durch Chlorcalcium oder Kupfervitriol völlig entwässerten Aethers, lässt die gut umgerührte Mischung 30 Minuten kühl (aber nicht unterhalb 0°) stehen, verjagt durch fünf bis zehn Minuten langes Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade allen Alkohol und Aether, fügt zuletzt einige Cubikcentimeter Wasser zu, nimmt mit Wasser auf, und kocht mit FEHLING'scher Lösung, wobei die gelöste Fruktose Reduction bewirkt. Dieses Verfahren ist sehr genau und zuverlässig; zu Irrthümern könnte hierbei nur die Anwesenheit von Vanillin, Brenzcatechin, und ähnlichen gleichfalls in Aether löslichen und reducirenden Substanzen führen, die aber doch nur als eine seltene, ja ausnahmsweise anzusehen ist.

Zur quantitativen Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker empfahl DUBRUNFAUT (C. r. 32, 439; S. ind. 4, 203) seine „alkalische Methode". Auf die Menge des Invertzuckers sollte man entweder aus jener des beim Kochen gebundenen Kalkes, Barytes oder Strontians schliessen, — die aber, wie DUBRUNFAUT, LEPLAY, und COURTONNE (Bl. Ass. 8, 616) später fanden, sehr veränderlich ist —, oder man sollte in der ursprünglichen Lösung den Invertzucker mittelst Kupferlösung, und in der mit Alkali behandelten den Rohrzucker mittelst Polarisation bestimmen; enthält die ursprüngliche Lösung Kalk, so muss dieser mittelst Phosphorsäure, Oxalsäure, oder Natriumoxalat ausgefällt werden, bevor man die Kupferprobe vornimmt (DUBRUNFAUT, a. a. O.; LINDET, Bl. Ass. 8, 654), weil man sonst schlecht filtrirbare und missfarbige Fällungen erhält. Zerstört man den Invertzucker durch Kochen mit Natron, so verbleiben Endproducte ohne jedes Drehungs- und Reductions-Vermögen, kocht man aber mit Zuckerkalk, so reduciren sie noch halb so stark wie der anfangs vorhandene Invertzucker; da nun Zuckerkalk, bei nur einer Minute Kochdauer, nur den wirklichen Invert-

zucker zersetzen, seine etwa gegenwärtigen Abbauproducte aber nicht angreifen soll, so kann man aus dem Reductionsvermögen der Lösung vor und nach der Behandlung mit Zuckerkalk die Mengen sowohl des Invertzuckers, als auch jener Abbauproducte berechnen. Spätere Forscher haben diese Angaben DUBRUNFAUT's nicht bestätigt gefunden, namentlich ermangeln die Endproducte, auch wenn man den Invertzucker mit Natron zerstört, nicht jedes Drehungsvermögens (PELLET, Bl. Ass. 8, 623), und machen daher die directe Polarisation des restlichen Rohrzuckers unsicher; PELLET hat zwar eine Correctur vorgeschlagen, doch kann diese unmöglich zutreffend sein, da ihr für alle beliebigen Fälle stets der nämliche Werth zukommen soll; nichtsdestoweniger erhielt dieser Autor auf solche Weise, besonders bei der Analyse von colonialen Producten, sehr befriedigende Ergebnisse (Bl. Ass. 16, 1179). Vervollkommnungen der DUBRUNFAUT'schen Methoden versuchten auch JESSER (Ö. 27, 35) und KOYDL (Ö. 29, 381) in die Praxis einzuführen, jedoch ohne Erfolg, da sich constante Factoren nicht aufstellen lassen, und die stattfindenden Untersuchungen von vielerlei Einflüssen abhängig sind.

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode des Invertzuckers, durch Kochen mit Natronlauge und Vergleich mit typischen Normallösungen, hat BODENBENDER erprobt (D. Z. 9, 1302), und analoge Verfahren mittelst Kupferlösungen oder Methylenblaulösung sind ebenfalls ausgearbeitet worden (VIVIEN, S. ind. 21, 3; N. Z. 10, 154); beim Methylenblau ist übrigens der Eintritt der Entfärbung in hohem Grade von der Kochdauer, der Concentration, und der Alkalität der Lösung abhängig, auch scheint die Empfindlichkeit durch Gegenwart grösserer Rohrzuckermengen herabgesetzt zu werden (WOHL, Z. 38, 347; WENDER, C. 93b, 670), und aus diesen, sowie den schon weiter oben angeführten Gründen dürfte daher das Reagens zu quantitativen Zwecken wenig geeignet sein.

Die Ermittelung des Invertzuckers durch Vergährung mit Hülfe solcher Mikroorganismen, die den Rohrzucker nicht anzugreifen vermögen, ist nach GAYON (Bl. II, 31, 139) und HANSEN (C. 88, 1391) jedenfalls ausführbar, ermangelt aber zur Zeit noch der genügenden Raschheit und Sicherheit, und entspricht daher den Anforderungen der Praxis nicht.

Die quantitative Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker mittelst Kupferlösung kann nach SOXHLET's Titrirverfahren ebenso wie die der Glykose vorgenommen werden; arbeitet man aber gewichtsanalytisch, so ist zu berücksichtigen,

dass eine gegebene Menge Invertzucker desto mehr Kupfer reducirt, je mehr Saccharose gleichzeitig zugegen ist, — ohne dass jedoch hierbei eine genaue Proportionalität bestände —, und dass bei der Reduction zwischen Kupferlösung und Invertzucker, sowie bei der zuletzt stattfindenden Einwirkung der Kupferlösung auf den Rohrzucker, desto mehr Kupferoxydul abgeschieden wird, je grösser der vorhandene Ueberschuss an Kupferlösung ist, und je mehr Kupferoxyd sich noch in Lösung befindet (MEISSL, Z. 29, 1034). An künstlichen Gemischen von 90, 95, und 99 Proc. Rohrzucker und 10, 5, und 1 Proc. Invertzucker stellte MEISSL folgende Grundwerthe fest, wobei 50 ccm der aus ihren beiden Bestandtheilen frisch gemischten FEHLING'schen Lösung mit der, nicht mehr als 0,200 bis 0,245 g Invertzucker enthaltenden Zuckermenge versetzt, mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt, und zwei Minuten gekocht wurden:

Milligramme Zuckermenge:									
	245	225	200	175	150	125	100	75	50
Milligramme Kupfer:									
(Reiner Invertzucker)	428,2	400,1	360,3	318,9	276,8	233,2	188,9	142,9	60,9
(90 Proc. Rohrzucker + 10 Proc. Invertzucker)	436,1	409,2	371,1	327,8	284,0	238,2	192,7	146,0	98,0
(95 Proc. Rohrzucker + 5 Proc. Invertzucker)	439,7	420,1	379,3	337,0	293,4	249,0	203,3	153,6	103,2
(99 Proc. Rohrzucker + 1 Proc. Invertzucker).	—	—	417,3	370,8	323,6	277,5	230,0	182,0	131,5

Auf Grund dieser Zahlen hat WEIN (Tabellenwerk, S. 18 ff.) drei ausführliche Tafeln (A, B, C) für Gemische von 90, 95, und 99 Proc. Rohrzucker mit 10, 5, bezw. 1 Proc. Invertzucker berechnet, denen folgende Werthe entnommen sind, die den Milligrammen Kupfer (x) entsprechende Milligramme Invertzucker (y) angeben:

x	y	x	y	x	y	x	y
				A			
100	51,0	190	98,5	280	147,8	370	199,4
110	56,2	200	104,0	290	153,4	380	205,8
120	61,5	210	109,5	300	159,1	390	212,3
130	66,7	220	115,0	310	164,8	400	218,9
140	71,9	230	120,5	320	170,5	410	225,6
150	77,1	240	126,0	330	176,3	420	233,0
160	82,5	250	131,4	340	182,1	430	240,5
170	87,8	260	136,9	350	187,8	436	244,9
180	93,2	270	142,3	360	193,6		

x	y	x	y	x	y	x	y
				B			
100	48,4	190	93,3	280	142,4	370	194,5
110	53,4	200	98,3	290	148,1	380	204,0
120	58,3	210	103,7	300	153,8	390	206,5
130	63,3	220	109,1	310	159,5	400	212,7
140	68,3	230	114,6	320	165,3	410	218,7
150	73,2	240	120,1	330	171,0	420	224,9
160	78,2	250	125,6	340	176,8	430	235,1
170	83,2	260	131,2	350	182,7	440	245,3
180	88,3	270	136,8	360	188.6		
				C			
130	49,2	210	89,6	290	131,8	370	174,6
140	54,2	220	94,8	300	137,2	380	179,9
150	59,2	230	100,0	310	142,6	390	185,3
160	64,2	240	105,3	320	148,0	400	190,7
170	69,1	250	110,5	330	153,4	410	196,1
180	74,0	260	115,8	340	158,7	420	201,4
190	79,2	270	121,1	350	164,0		
200	84,4	280	126,4	360	169,3		

Zur Ermittelung der auf eine bestimmte Menge Invertzucker treffenden Kupfermengen in Gemischen, die zwischen jenen dieser drei Tabellen liegen, hat WEIN (a. a. O.) eine Tafel berechnet, deren Zwischenglieder leicht durch Interpolation zu finden sind:

Bei Gemischen von Rohrzucker *R* und Invertzucker *I* in Procenten	treffen auf mg Invertzucker								
	245	225	200	175	150	125	100	75	50
	an mg Kupfer								
99 *R* + 1 *I*	—	—	417,3	370,8	323,6	277,5	230,0	182,0	131,5
98 *R* + 2 *I*	—	—	393,7	357,7	304,7	259,7	213,7	166,0	113,8
97 *R* + 3 *I*	—	—	385,7	350,6	298,4	253,8	207,9	158,3	107,9
96 *R* + 4 *I*	—	—	381,7	339,1	295,3	250,8	205,0	155,4	105,7
95 *R* + 5 *I*	439,7	420,1	379,3	337,0	293,4	249,0	203,3	153,6	103,2
94 *R* + 6 *I*	438,5	416,5	376,6	334,7	290,1	245,4	199,8	151,0	101,5
93 *R* + 7 *I*	437,6	413,9	374,6	332,3	287,8	242,9	197,3	149,2	100,2
92 *R* + 8 *I*	437,0	411,9	373,1	330,4	286,3	241,0	195,4	147,9	99,3
91 *R* + 9 *I*	436,5	410,3	372,0	328,8	285,1	239,0	193,9	146,8	98,6
90 *R* + 10 *I*	436,1	409,2	371,1	327,8	284,0	238,2	192,7	146,0	98,0

Im Allgemeinen muss man also, um Invertzucker neben Rohrzucker gewichtsanalytisch zu bestimmen, stets von den Ver-

hältnisszahlen ausgehen, die für Gemische aus bekannten Mengen Rohrzucker und Invertzucker empirisch festgestellt sind. Zu diesem Zwecke haben Meissl (Ö. 12, 475; Z. 33, 765), und in ähnlicher Weise auch Zulkowsky (Ö. 12, 469), Arbeitsvorschriften angegeben, und die von Meissl berechnete Factorentabelle ist von Hiller (Z. 39, 734) auch für Substanzen von mehr als 10 Proc. Invertzuckergehalt entsprechend ergänzt worden. Die Untersuchung geschieht nach Meissl und Hiller wie folgt: Zunächst wird das Normalgewicht (26,048 g) der Rohr- und Invertzucker-haltigen Substanz aufgelöst, mit etwas Bleiessig geklärt, zu 100 ccm aufgefüllt, und polarisirt, wobei sich die directe Polarisation P ergiebt; sodann fällt man in einem aliquoten Theile des Filtrates (50 ccm) das Blei mit Natriumsulfat aus, füllt auf ein bestimmtes Volum (100 ccm) auf, und nimmt mit 50 ccm des Filtrates, die p Substanz mit etwa 100 bis 200 mg Invertzucker enthalten und demnach etwa 200 bis 400 mg Kupfer entsprechen sollen, die Invertzuckerbestimmung vor, die bei zwei Minuten Kochzeit eine gewisse Kupfermenge Cu liefert. Die in p enthaltene annähernde Menge Invertzucker beträgt dann $\frac{Cu}{2}$, die procentische, in 100 g enthaltene annähernde Menge demnach

$$I = \frac{100 \cdot \frac{Cu}{2}}{p},$$

für die Summe des Rohrzuckers (R) und des Invertzuckers (I) gilt die Beziehung

$$R + I = P + \frac{100 \cdot \frac{Cu}{2}}{p},$$

und es kommen also auf

$$P + \frac{100 \frac{Cu}{2}}{p} \text{ Gesammtzucker } \quad \frac{100 \frac{Cu}{2}}{p} \text{ Invertzucker,}$$

und auf 100 g Gesammtzucker

$$\frac{100 \frac{Cu}{2} \times 100}{p \cdot P + \frac{100 \frac{Cu}{2}}{p}}$$

Invertzucker. Da nun $R = 100 - I$ ist, so kennt man jetzt das Verhältniss $R:I$, und kann den genauen Invertzuckergehalt $I = \frac{Cu}{p} \times F$ berechnen, soferne man eine empirisch aufgestellte Tabelle besitzt, aus der man den, dem jedesmaligen Verhältnisse $R:I$ und dem annähernden Werthe $I = \frac{Cu}{2}$ entsprechenden Factor F zu entnehmen vermag. Eine solche Tabelle haben Meissl und Hiller angegeben:

$R:I$	I	mg Invertzucker $\frac{Cu}{2}$								
		245	225	200	175	150	125	100	75	50
0 : 100	100	—	—	56,4	55,4	54,5	53,8	53,2	53,0	53,0
10 : 90	90	—	—	56,3	55,3	54,4	53,8	53,2	52,9	52,9
20 : 80	80	—	—	56,2	55,2	54,3	53,7	53,2	52,7	52,7
30 : 70	70	—	—	56,1	55,1	54,2	53,7	53,2	52,6	52,6
40 : 60	60	—	—	55,9	55,0	54,1	53,6	53,1	52,5	52,4
50 : 50	50	—	—	55,7	54,9	54,0	53,5	53,1	52,3	52,2
60 : 40	40	—	—	55,6	54,7	53,8	53,2	52,8	52,1	51,9
70 : 30	30	—	—	55,5	54,5	53,5	52,9	52,5	51,9	51,6
80 : 20	20	—	—	55,4	54,3	53,3	52,7	52,2	51,7	51,3
90 : 10	10	56,2	55,1	54,6	53,6	53,1	52,6	52,1	51,6	51,2
91 : 9	9	56,2	55,1	54,1	53,6	52,6	52,1	51,6	51,2	50,7
92 : 8	8	56,2	54,6	53,6	53,1	52,1	51,6	51,2	50,7	50,3
93 : 7	7	55,7	54,1	53,6	53,1	52,1	51,2	50,7	50,3	49,8
94 : 6	6	55,7	54,1	53,1	52,6	51,6	50,7	50,3	49,8	48,9
95 : 5	5	55,7	53,6	52,6	52,2	51,2	50,3	49,4	48,9	48,5
96 : 4	4	—	—	52,1	51,2	50,7	48,8	48,9	47,7	46,9
97 : 3	3	—	—	50,7	50,3	49,8	48,9	47,7	46,2	45,1
98 : 2	2	—	—	49,9	48,9	48,5	47,3	45,8	43,3	40,0
99 : 1	1	—	—	47,7	47,3	46,5	45,1	43,3	41,2	38,1

Man findet den Factor F, indem man in der obersten „mg Invertzucker $\frac{Cu}{2}$" bezeichneten Spalte den dem angenäherten Werthe $I = \frac{Cu}{2}$ nächstliegenden Werth, und in der vordersten Spalte das dem Verhältnisse $R:I$ nächstliegende Verhältniss aufsucht, und sodann in der Tabelle den Kreuzungspunkt der beiden Columnen nachsieht; wäre also z. B. $\frac{Cu}{2} = 173$ mg und $R:I =$

60:38 gewesen, so fände man an der Kreuzungsstelle von 175 und 60:40 den Factor $F = 54{,}7$.

Enthalten die zu untersuchenden Substanzen weniger als ein Procent Invertzucker, wie z. B. die meisten in geringer Zersetzung begriffenen Rübenrohzucker, so wird die beschriebene Methode ungenau, und MEISSL empfiehlt in solchen Fällen stets nur die SOXHLET'sche Titrirmethode anzuwenden. Bei sehr kleinem Invertzuckergehalte wird aber auch dieses Verfahren unausführbar, denn um z. B. aus einem Rohzucker mit 0,1 Proc. Invertzuckergehalt die vorgeschriebene halbprocentige Lösung herzustellen, müsste man 500 g zu 100 ccm lösen können. Nicht ausreichend sind auch andere, zum Ersatze der SOXHLET'schen vorgeschlagenen Titrirmethoden, z. B. die von PATTERSON (Z. 35, 321) und BIGGART (Z. 35, 322). Nach PATTERSON soll man 10 ccm Kupferlösung und 40 ccm Wasser einmal für sich allein, und sodann zusammen mit 10 g des zu untersuchenden Zuckers aufkochen, den Ueberschuss der Kupferlösung in beiden Fällen mit Invertzuckerlösung (in 500 ccm 0,95 g Rohrzucker in invertirtem Zustande, im Cubikcentimeter also 0,002 g Invertzucker enthaltend) zurücktitriren, und den Minderverbrauch bei der zweiten Titration auf Invertzucker berechnen; eine bestimmte Kochdauer hat PATTERSON nicht angegeben, auch unterliess er es, den Titer seiner Invertzuckerlösung in Gegenwart von Rohrzucker festzustellen. Diesen Fehler vermied BIGGART, indem er den Titer seiner Invertzuckerlösung (die im Cubikcentimeter 0,001 g dieser Zuckerart enthält, und von der 25 ccm 5 ccm FEHLING'scher Lösung entsprechen) unter Zusatz der nämlichen Menge Rohrzucker (15 g) ermittelte, die später jedesmal zu 100 ccm gelöst wird; löst man nun 15 g des zu untersuchenden Zuckers, nebst 25 ccm der erwähnten Invertzuckerlösung zu 100 ccm, setzt hiervon einer kochenden Mischung von 5 ccm FEHLING'scher Lösung und etwas Wasser Portionen von 7 bis 8 ccm zu, und fährt hiermit unter jedesmaligem Aufkochen fort, bis das Filtrat kupferfrei ist, so wird man von der Lösung der Substanz weniger Cubikcentimeter verbrauchen als von der titrirten Invertzuckerlösung, und kann aus der Differenz den Invertzuckergehalt des Rohrzuckers berechnen. Die Kochdauer hat auch BIGGART nicht genau ermittelt, ferner übersah er, dass die einzelnen Zusätze der Zuckerlösung auf wechselnde Ueberschüsse der Kupferlösung einwirken, sowie dass wechselnde absolute Mengen Rohrzucker (auch bei gleicher Concentration der Lösung) anwesend sind, wenn der Invertzucker-

gehalt der zu untersuchenden Substanz variirt. Sein Verfahren ist daher ebenfalls ungenau, und wollte man es, durch wiederholte Vornahme von Proben mit fast der gesammten nöthigen Invertzuckermenge, dem Vorgange SOXHLET's gemäss verbessern, so würde es sehr viele Zeit, und grosse Mengen Substanz erfordern; die in diesem Sinne angestellten Versuche von WOLF (Z. 36, 791), sowie von BRUHNS und VOLPERT (Z. 36, 794) haben daher kein brauchbares Resultat geliefert, und sind in praktischer Hinsicht bedeutungslos geblieben.

Um nun auch kleine Invertzuckermengen von 0,5 bis 1 Proc., bei denen die Methoden MEISSL's und der übrigen genannten Forscher versagen, mit Sicherheit bestimmen zu können, hat HERZFELD (Z. 35, 967; 36, 278; 40, 447) eine Tabelle ausgearbeitet, die für den gefundenen Kupfergehalt direct den procentischen Invertzuckergehalt der Substanz ergiebt, und voraussetzt, dass 50 ccm Lösung, die 10 g Rohrzucker enthalten, zur Anwendung gelangen, und dass die Kochdauer genau zwei Minuten beträgt. Von reinen Zuckern löst man unmittelbar 20 g zu 100 ccm, und verwendet die Hälfte des Filtrates; in allen anderen Fällen löst man 25 g der Substanz nebst Bleiessig zu 100 ccm auf, und benutzt 50 ccm dieses Filtrates, die 10 g Substanz enthalten, zur Analyse, indem man sie 50 ccm frisch gemischter und zum Sieden erhitzter FEHLING-SOXHLET'scher Lösung zusetzt, und dann wie bekannt weiter verfährt. Reducirt man nach MAERCKER im Platintiegel, so darf man nicht versäumen, das benutzte Filtrirpapier auf seine Absorptionsfähigkeit für Kupfer zu prüfen; reducirt man im Asbestrohre, so erhitzt man nach dem Trocknen zunächst die Stelle, an der das Kupfer über dem Asbest liegt, zum schwachen Glühen, um Spuren Kupferoxydul wieder in Kupferoxyd überzuführen, und um die zuweilen vorhandenen kleinen Mengen organischer Kupferverbindungen unbekannter Natur zu zersetzen. HERZFELD's Tabelle sind folgende Werthe entnommen:

mg Kupfer	Proc. Invertzucker	mg Kupfer	Proc. Invertzucker	mg Kupfer	Proc. Invertzucker
50	0,05	80	0,19	110	0,35
55	0,07	85	0,21	115	0,38
60	0,09	90	0,24	120	0,40
65	0,11	95	0,27	125	0,43
70	0,14	100	0,30	130	0,45
75	0,16	105	0,32	135	0,48

mg Kupfer	Proc. Invertzucker	mg Kupfer	Proc. Invertzucker	mg Kupfer	Proc. Invertzucker
140	0,51	200	0,85	260	1,19
145	0,53	205	0,88	265	1,21
150	0,56	210	0,90	270	1,24
155	0,59	215	0,93	275	1,27
160	0,62	220	0,96	280	1,30
165	0,65	225	0,99	285	1,33
170	0,68	230	1,02	290	1,36
175	0,71	235	1,05	295	1,38
180	0,74	240	1,07	300	1,41
185	0,76	245	1,10	305	1,44
190	0,79	250	1,13	310	1,47
195	0,82	255	1,16	315	1,50

Stehen nicht 10, sondern nur 5 g Substanz zur Verfügung, so gilt, falls man im Uebrigen genau nach HERZFELD's Vorschriften arbeitet, die Beziehung

$$y = -0{,}3164 + 0{,}010\,054\,x + 0{,}000\,003\,021\,x^2,$$

wobei y die Procente Invertzucker, und x die Milligramme Kupfer bedeutet (BAUMANN, Z. 42, 824). Einer auf Grund dieser Formel berechneten Tafel sind nachstehende Zahlen entnommen:

x	y	x	y	x	y
40	0,09	140	1,15	240	2,27
50	0,19	150	1,26	250	2,39
60	0,30	160	1,37	260	2,50
70	0,40	170	1,48	270	2,62
80	0,51	180	1,59	280	2,74
90	0,61	190	1,70	290	2,85
100	0,72	200	1,82	300	2,97
110	0,83	210	1,93	310	3,09
120	0,93	220	2,04	320	3,21
130	1,04	230	2,16		

Zu bemerken ist, dass sowohl HERZFELD als auch BAUMANN bei ihren Versuchen nicht chemisch reinen Rohrzucker benutzten, sondern Handelsraffinade. Unter den vorgeschriebenen Versuchsbedingungen wirkt nämlich auch die Saccharose immer etwas reducirend, und zwar entsprechen 10 g reiner Rohrzucker etwa 19 mg Kupfer, und 10 g feinste Handelsraffinade 24 bis 30 mg nach HERZFELD (Z. 38, 633), 27 mg nach BODENBENDER (Z. 36,

101), 30 mg nach BAUMANN (Z. 40, 778), und 21 bis 23 mg nach STROHMER (Z. 53, 613); wollte man daher von chemisch reinem Rohrzucker ausgehen, so würde in jeder Handelsraffinade Invertzucker vorgefunden werden, was sich aus praktischen Gründen nicht empfiehlt. Das beschriebene Verhalten des reinen Rohrzuckers hatte bereits DUBRUNFAUT wahrgenommen, und deshalb angerathen, bei jeder Invertzuckerbestimmung einen Parallelversuch mit gleich viel reiner Saccharose zu machen — ein Vorschlag, den später PAULY wieder aufnahm (Z. 35, 635). Nach DEGENER (D. Z. 22, 72) sollen im Handel Raffinaden vorkommen, von denen schon 5 g 40,8 bis 71,4 mg Kupfer reduciren, jedoch nur aus FEHLING'scher Lösung, während sie aus SOLDAINI'scher oder OST'scher nur 5,6 bis 7,8 mg abscheiden. Indessen fanden für 10 g auch der geringwerthigsten Raffinaden STROHMER (a. a. O.) höchstens 59 mg, und BRUHNS, der in dieser Richtung zahlreiche Versuche anstellte (Chz. 22, R. 229; Z. 49, 370), nicht über 44 mg; als Ursache des Reductionsvermögens betrachtet BRUHNS nicht, wie JESSER (Ö. 26, 828), gewisse Ueberhitzungsproducte, oder wie KOMERS und STIFT (Ö. 27, 6) Spuren Pentosane, vielmehr vermuthet er eine, bei längerem Kochen fortschreitende Zersetzung des Rohrzuckers selbst durch das Alkali, die bei zunehmender Dauer des Kochens die Abscheidung immer grösserer Mengen Kupferoxydul bedinge (für 10 g binnen 15, 30, und 45 Minuten 194, 300, und 394 mg, also weit hinausgehend über die in Folge sog. Selbstreduction der Kupferlösung innerhalb der gleichen Zeit ausfallenden 12, 16, und 26 mg). HOPPE-SEYLER, auf den sich BRUHNS beruft, beobachtete allerdings Zersetzungen des Rohrzuckers, aber nur beim andauernden Kochen mit einem Ueberschusse starker Kali- oder Natronlauge, besonders bei Luftzutritt (B. 4, 347; H. 13, 66); auch fand DEGENER (D. Z. 23, 1766) bei seinen Versuchen, die 60 procentige Lösung eines Zuckers, von dem 10 g 70 mg Kupfer reducirten, im Glasvacuum binnen drei bis sieben Stunden bei 125 bis 130° auf Korn zu kochen, nur für die rein wässerige Lösung eine starke Zunahme des Reductionsvermögens, während dieses, wenn man der Lösung Alkalien oder Alkalicarbonate zusetzte, entweder annähernd constant blieb, oder sogar abnahm. Die Resultate von BRUHNS, sowie seine Erklärungsversuche, erfordern daher jedenfalls weitere Prüfung.

Arbeitet man mit chemisch reinem Zucker nach HERZFELD's Methode, also mit 10 g Substanz und zwei Minuten Koch-

dauer, so ergiebt sich, nach PREUSS (Z. 38, 722), als Beziehung zwischen Invertzucker und Kupfer

$$y = 23{,}4212 + 2{,}069\,54\,x - 0{,}001\,085\,7\,x^2;$$

10 g der benutzten Saccharose, die mit SOLDAINI'scher Lösung keinerlei Reaction zeigte, ergaben hierbei, für sich untersucht, 21,2 mg Kupfer. Einer aus obiger Gleichung berechneten Tabelle sind folgende Werthe entnommen:

Invertzucker	Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker	Kupfer
10	44,0	90	201,0	180	360,8
20	63,4	100	219,5	190	377,4
30	84,5	110	237,8	200	393,9
40	104,5	120	256,1	210	410,1
50	124.5	130	274,0	220	426.2
60	143.6	140	291,7	230	442,4
70	163,0	150	309,4	240	457,4
80	182,0	160	326,8	250	472,9
		170	342,8		

Die Differenzen zwischen dieser und HERZFELD's Tabelle sind nicht unbedeutend, und erreichen im Durchschnitte etwa 0,08 Proc. BAUMANN, der die Arbeit von PREUSS wiederholte (Z. 40, 778), fand übrigens, dass die Tabelle HERZFELD's auch für chemisch reinen Zucker stimmt, und dass dessen Reductionsvermögen, HERZFELD's Angaben entsprechend, 33 mg beträgt; die geringere Zahl von PREUSS erklärt sich vermuthlich aus dem Umstande, dass bei dessen Versuchen Kupferoxydul, das bei Anwendung reinen Zuckers stets in sehr fein vertheilter Form ausfällt, durch das Filter gegangen war.

Die von KJELDAHL vorgeschlagene Arbeitsweise giebt nach BRUHNS (Z. 49, 370; Chz. 22, 229) in Gegenwart von Rohrzucker ganz falsche Resultate, da die längere Kochzeit und die Höhe der Alkalität bewirken, dass der Rohrzucker selbst, auf je 10 g, statt 44 bis 200 mg Kupfer abscheidet. JESSEN-HANSEN (C. 99b, 574) hat daher für diesen Fall KJELDAHL's Vorschrift (s. diese) dahin abgeändert, dass man 10,4 g Seignettesalz in 15 ccm der Natronlauge löst, je 15 ccm der Kupfer- und der Zucker-haltigen Lösung hinzufügt, mit Wasser zu 100 ccm ergänzt, und im siedenden Wasserbade unter Durchleiten von Wasserstoff fünf Minuten erhitzt; nach dem Auswaschen mit Aether kann man die Reduction, ohne das Röhrchen vorher zu trocknen, unmittel-

bar vornehmen. Als Formeln für die Berechnung des Invertzuckers, der neben 10, 2, und 0,15 g Rohrzucker vorhanden ist, ergeben sich:

$$Cu = 14{,}20 + 1{,}928\,36\,S - 0{,}001\,048\,96\,S^2,$$
$$Cu = 5{,}34 + 1{,}869\,18\,S - 0{,}000\,884\,7\,S^2, \text{ und}$$
$$Cu = 0{,}32 + 1{,}898\,40\,S - 0{,}001\,105\,89\,S^2;$$

die zu diesen drei Gleichungen gehörigen Tabellen hat JESSEN-HANSEN ebenfalls aufgestellt. Das so abgeänderte Verfahren fand WOY (C. 1901, 343) sehr brauchbar, hält jedoch den Ersatz der Natronlauge durch Sodalösung für angezeigt.

Die Methoden zur directen Wägung des gefällten Kupferoxyduls oder des durch Oxydation aus ihm gewonnenen Kupferoxydes sind, in der schon weiter oben beschriebenen Form, selbstverständlich auch im vorliegenden Falle anwendbar. Sehr gut bewährt fand FERNAU (Ö. 29, 172) besonders die Modification FARNSTEINER's, die auch unter Benutzung des GOOCH'schen Tiegels ausgeführt werden kann. FERNAU's Tabelle über die Zahl der Milligramme metallischen Kupfers, die 100 bis 580 mg Kupferoxyd entsprechen, wurde schon oben wiedergegeben; die nachstehende Tabelle enthält die 62,6 bis 395 mg Kupferoxyd entsprechenden Milligramme Kupfer nebst den zugehörigen Procenten Invertzucker, wobei Anwendung der HERZFELD'schen Arbeitsweise vorausgesetzt ist:

Es entsprechen mg CuO							
62,6 bis 100:		100 bis 200:		200 bis 300:		310 bis 395:	
mg Cu	mg Invz.	mg Cu	mg Invz.	mg Cu	mg Invz.	mg Cu	mg Invz.
—	—	87,8	0,230	167,7	0,667	247,6	1,114
—	—	95,8	0,276	175,7	0,713	255,6	1,159
—	—	103,8	0,319	183,7	0,757	263,6	1,205
—	—	111,8	0,360	191,6	0,801	271,6	1,251
—	—	119,8	0,401	199,6	0,844	279,5	1,296
50,0	0,050	127,8	0,442	207,6	0,888	287,5	1,342
55,9	0,074	135,7	0,481	215,6	0,932	295,5	1,388
63,9	0,108	143,7	0,525	223,6	0,976	303,5	1,434
71,9	0,148	151,7	0,572	231,6	1,021	311,5	1,480
79,8	0,186	159,7	0,619	239,6	1,067	—	—

Nach BODENBENDER (Z. 36, 201) ist die HERZFELD'sche Methode, deren untere Grenze nach HERZFELD selbst bei 0,05 Proc.

Invertzuckergehalt liegt, schon bei 0,1 Proc. nicht mehr völlig sicher, und es sprechen viele Gründe überhaupt gegen jede Benutzung FEHLING'scher Lösung; so z. B. sind die Ergebnisse von der Kochdauer zu abhängig, es fallen nachträglich nicht unerhebliche Mengen Kupferoxydul aus, falls man nicht sofort nach dem Kochen mit 100 ccm Wasser verdünnt, der Rohrzucker wirkt selbst reducirend, gewisse reducirende Substanzen, die durch Bleiessig nicht fällbar sein sollen, verursachen Fehler, eine Doppelbestimmung vor und nach dem Kochen mit Alkali (für die HERZFELD, Z. 34, 1341, sowie auch BRUHNS, Chz. 22, R. 230, Anweisungen gaben) ist zeitraubend, langwierig, und fordert eine veränderte Zusammensetzung der Kupferlösung, u. s. f., u. s. f. Dieser Umstände wegen glaubten BODENBENDER und SCHELLER (Z. 37, 70 und 138) die FEHLING'sche Lösung vollständig verlassen, und an deren Stelle die SOLDAINI'sche auch für quantitative Bestimmungen anwenden zu sollen, wobei sie auf Grund ihrer Versuche einen constanten Wirkungswerth (50 mg Invertzucker = 141 mg Kupfer) für alle Verhältnisse und Concentrationen annahmen. HERZFELD (Z. 38, 630) und PREUSS (Z. 38, 722) zeigten indessen, wie schon weiter oben erwähnt wurde, dass ein constantes Reductionsvermögen auch der SOLDAINI'schen Lösung nicht zukommt, und dass es sehr schwierig ist, sie von gleichbleibender Alkalität und genau zutreffendem Kupfergehalte darzustellen; bei Anwendung von 10 g Rohrzucker in 50 ccm, unter Zusatz von 100 ccm SOLDAINI'scher Lösung, und bei fünf Minuten Kochdauer, besteht nach HERZFELD (Z. 40, 185) zwischen Invertzucker y, und Kupfer x, die Beziehung

$$y = 2{,}0 + 3{,}1153\,x - 0{,}009\,771\,x^2,$$

und bei Auflösung von 10 g Substanz zu 50 ccm hat man unter den nämlichen Bedingungen:

Proc. Invertzucker	mg Kupfer	Proc. Invertzucker	mg Kupfer
0,05	17,3	0,40	111,0
0,10	32,2	0,45	122,3
0,15	46,5	0,50	133,3
0,20	60,4	0,55	143,8
0,25	73,7	0,60	153,7
0,30	86,7	0,64	161,4
0,35	99,1		

Eine Inconstanz des Wirkungswerthes beobachtete auch STRIEGLER (Z. 39, 773); die nach seiner Vorschrift bereitete Lösung empfahl er hauptsächlich zur Analyse von Syrupen und Melassen, die jedoch zunächst von ihrem Kalkgehalte zu befreien sind (Z. 40, 964; 42, 457), was am besten mittelst einer Lösung von 25 g Oxalsäure in möglichst wenig Wasser geschieht, die man mit Soda bis zum Entstehen eines starken Niederschlages von Natrium-monocarbonat versetzt, und dann zu 500 ccm aufgefüllt hat. Man löst 20 g Substanz in einem 200 ccm-Kolben zu 140 bis 150 ccm, setzt 10 bis 30 ccm der Kalk-fällenden Lösung zu, erhitzt zum Kochen und lässt einigemal aufwallen, füllt nach dem Abkühlen zu 200 ccm auf, schüttelt mit 1 bis 4 g Blutkohle, und behandelt 50 ccm des Filtrates mit 100 ccm SOLDAINI'scher Lösung. Die erzielten Resultate sollen richtiger und zuverlässiger als die mit FEHLING'scher Lösung sein; BAUMANN und OTTO (Z. 41, 685) konnten dies jedoch durchaus nicht bestätigen, und HERZFELD (a. a. O.) ist der Ansicht, dass die SOLDAINI'sche Lösung der FEHLING'schen auch in Hinsicht auf quantitative Bestimmungen in keiner Weise überlegen sei. Bisher hat SOLDAINI's Lösung in der That keine allgemeine Anwendung erlangt, weder in der Modification BODENBENDER's und SCHELLER's, noch in der STRIEGLER's, noch endlich in einer von SIDERSKY (J. fabr. 29, 24) angegebenen.

Die ältere OST'sche Lösung (Z. 40, 361; B. 23, 1035) wird von Rohrzucker allein fast gar nicht angegriffen, denn 10 g Zucker in 50 ccm gelöst, ergeben bei sechs Minuten Kochzeit nur 3,5 bis 4,0 mg Kupfer; in Gegenwart von nur 10 g Invertzucker reduciren jedoch dieselben 10 g Saccharose 32 bis 34 mg Kupfer, also ausserordentlich viel mehr. Verdünnt man die OST'sche Lösung mit $^1/_2$ Volum Wasser und kocht auf, so wird bei Anwesenheit von Rohrzucker kein Kupferoxyd-Rand abgesetzt, die Beständigkeit zeigt sich also noch erhöht.

Arbeitet man maassanalytisch, so lässt man zu 50 ccm der Kupferlösung die durch einige Vorversuche annähernd ermittelte, genügende Menge der Zuckerlösung (die in 100 ccm wenigstens 0,4 Invertzucker enthalten soll) zufliessen, verdünnt mit Wasser zu 75 ccm, erhitzt binnen fünf Minuten zum Sieden, kocht neun bis zehn Minuten, und wiederholt dies, bis gerade Entfärbung erfolgt. Sind (annähernd bekannt oder berechnet) auf 100 Theile Rohrzucker

100 100—50 50—25 25—15 15—10 10—5 5—2 2—1 1 Theile

Invertzucker vorhanden, so beträgt die, in den verbrauchten Cubikcentimetern enthaltene Menge Invertzucker, in Milligrammen,

100 99,7 99,5 99,0 98,5 98,2 97,5 96,0 95,0.

Arbeitet man gewichtsanalytisch, so kann man für alle Substanzen, die 1 bis 2 Proc. Invertzucker enthalten, die OST'sche Normallösung verwenden; sind in der Lösung eines Zuckergemisches vom Rohrzuckergehalte *R* nicht mehr als 50 mg Invertzucker gegenwärtig, und kocht man genau sechs Minuten, so giebt die Zahl der Milligramme gefundenen Kupfers, durch folgende Factoren dividirt, den vorhandenen Invertzucker *I* an:

mg Cu	*R* : *I*						
	0 : 100	100 : 100	100 : 25	100 : 10	100 : 5	100 : 2	100 : 1
175	3,40	3,40	3,45	3,46	3,50	3,55	3,65
100	3,40	3,40	3,45	3,46	3,50	3,60	3,70
75	3,38	3,38	3,45	3,45	3,50	3,60	3,75
50	3,30	3,30	3,40	3,40	3,50	3,55	3,75
25	3.15	3,15	3,20	3,20	3,40	3,50	3,75

Substanzen, die unter 1 Proc. Invertzucker enthalten, untersucht man mittelst der $^1/_5$-Normallösung; 100 ccm von dieser nebst 50 ccm der Zuckerlösung (nicht mehr als 50 mg Invertzucker enthaltend) werden binnen sechs bis sieben Minuten zum Sieden gebracht, fünf Minuten gekocht, und dann wie bekannt weiter behandelt. Die Zahl der gefundenen Milligramme Kupfer dividirt man durch den, nachstehender Tabelle entnommenen Factor:

mg Cu	Theile Invertzucker auf 100 Theile Rohrzucker										
	über 10	10	5	4	3	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05
85—40	2.40	2,45	2.47	2.49	2,52	2,57	2.65	2,75	2,90	—	—
40—30	2.35	2,40	2,42	2.45	2,50	2.55	2.60	2.75	3,00	3,30	3.30
30—20	2.20	2,30	2,35	2,37	2,40	2.50	2,55	2,80	3.20	3,30	3,30
20—15	2.15	2,20	2,25	2,27	2,30	2,40	2,55	2,80	3,30	3,30	3,30

Sehr geeignet zur Bestimmung geringer Mengen Invertzucker neben viel Rohrzucker fand OST seine neue kupferärmere Lösung (Chz. 19, 1830); bei der Analyse von höchstens 30 bis 38 mg Invertzucker enthaltenden Lösungen entsprechen sich Milligramme Kupfer und Invertzucker wie folgt:

Invertz.	Zucker	mg Cu								
		10	15	20	25	30	35	40	45	50
5	95	5,4	7,3	9,1	10,8	12,6	14,5	16,3	18,2	20,1
2	98	5,1	6,9	8,6	10,3	12,0	13,8	15,7	17,6	19,6
1,5	98,5	5,0	6,7	8,3	10,0	11,6	13,4	15,3	17,2	19,2
1,0	99,0	4,7	6,3	7,9	9,5	11,2	13,0	14,8	16,7	18,6
0,8	99,2	—	6,1	7,7	9,3	11,0	12,7	14,5	16,3	18,3
0,6	99,4	—	5,8	7,5	9,1	10,8	12,5	14,2	16,0	17,9
0,5	99,5	—	5,6	7,3	9,0	10,6	12,3	14,0	15,8	17,7
0,4	99,6	—	5,4	7,1	8,8	10,4	12,1	13,8	15,6	17,4
0,3	99,7	—	5,2	6,9	8,6	10,2	11,9	13,8	15,3	17,0
0,2	99,8	—	5,0	6,4	8,2	9,9	11,5	13,5	14,9	16,7
0,1	99,9	—	4,4	5,8	7,3	8,8	10,3	13,2	—	—
0,05	99,95	—	3,7	4,9	—	—	—	—	—	—
0,02	99,98	1,7	2,0	—	—	—	—	—	—	—

Invertz.	Zucker	mg Cu							
		55	60	65	70	75	80	85	88
5	95	22,2	24,2	26,3	28,5	30,7	33,0	35,5	37,1
2	98	21,6	23,6	25,7	27,8	30,0	32,2	34,5	36,0
1,5	98,5	21,2	23,2	25,3	27,4	29,5	31,7	34,0	35,4
1,0	99,0	20,6	22,6	24,7	26,8	29,0	31,2	33,4	34,7
0,8	99,2	20,2	22,2	24,3	26,4	28,5	30,7	32,9	34,2
0,6	99,4	19,8	21,8	23,8	25,9	28,1	30,2	32,5	33,9
0,5	99,5	19,6	21,5	23,5	25,6	27,7	29,9	32,2	33,6
0,4	99,6	19,3	21,2	23,2	25,3	27,4	29,7	32,0	33,3
0,3	99,7	18,9	20,8	22,8	25,0	27,2	29,5	31,8	—
0,2	99,8	18,5	20,4	—	—	—	—	—	—
0,1	99.9	—	—	—	—	—	—	—	—
0,05	99,95	—	—	—	—	—	—	—	—
0,02	99,98	—	—	—	—	—	—	—	—

Schmoeger erhielt schon nach Ost's älterer Methode, namentlich bei Bestimmung sehr kleiner Invertzuckermengen in Rübenzuckern, mittelst der $^1/_5$-Normallösung vortreffliche Resultate, doch zeigten die gefundenen Mengen Kupfer gegenüber Ost's Angaben Differenzen bis zu 6 mg, deren Entstehung nicht aufgeklärt werden konnte (Z. 41, 785; B. 24, 3610). Kleinere Mengen Invertzucker als 0,05 Proc. vermag man aber auch auf diese Weise **nicht** oder doch nicht mit Sicherheit zu bestimmen.

Die Ermittelung solcher kleinster Mengen (0,01 bis 0,02, ja 0,005 Proc.) Invertzucker neben Rohrzucker soll jedoch nach

PELLET leicht und sicher auf Grund der Beobachtung gelingen, dass durch reinen Invertzucker FEHLING'sche Lösung beim Erhitzen im (nicht auf dem) Wasserbade schon bei 85°, und VIOLETTE's Lösung, von der 10 ccm = 0,05 g Invertzucker sind, bei 85 bis 87° reducirt wird. Man bringt 25 ccm einer 40 procentigen Lösung des zu prüfenden Zuckers in einen 125 ccm-Kolben, setzt 25 ccm der frisch bereiteten VIOLETTE'schen Lösung zu, erhitzt die gut gemischte Flüssigkeit mit eingelegtem Thermometer ein bis zwei Minuten im siedenden Wasserbade auf 85 bis 87°, filtrirt das Kupferoxydul ab, wäscht es mit siedendem Wasser aus, und calcinirt zu Kupferoxyd; 1 g Kupfer entspricht 0,453 g Invertzucker. Da die VIOLETTE'sche Lösung bei 85 bis 88°, und selbst bei 90°, unter diesen Bedingungen weder Selbstreduction zeigt, noch in Folge der Gegenwart des Rohrzuckers mehr als höchstens 2 bis 3 mg Kupfer abscheidet, noch von anderen reducirenden Stoffen angegriffen wird, so liefert sie nicht nur sehr zuverlässige Resultate, sondern ermöglicht auch noch, mit Hülfe einer Parallel-Analyse bei 100°, wobei alle reducirenden Substanzen ihre Wirksamkeit entfalten, die Menge dieser letzteren aus der Differenz zu bestimmen; man findet so z. B. in normalen Melassen nicht selten 0,08 bis 0,09 Proc. Invertzucker neben 0,70 bis 0,90 Proc. anderer reducirender Bestandtheile (Bl. Ass. 14, 145; 15, 233; 17, 699). PRINSEN-GEERLIGS hat jedoch diese Methode PELLET's nicht bewährt gefunden (D. Z. 27, 1270).

Auf optischem Wege kann Saccharose neben Invertzucker ebenfalls bestimmt werden, falls man der unveränderten Beschaffenheit des letzteren gewiss ist, — denn auf völlige Wiederherstellung des ursprünglichen Drehungsvermögens stark concentrirten oder überhitzten Invertzuckers beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure kann man nicht mit ausreichender Sicherheit rechnen. Unzulässig ist das Verfahren, den Saccharosegehalt einer Substanz derartig festzustellen, dass man ihre directe Polarisation sowie (z. B. mittelst der Kupfermethode) ihren Invertzuckergehalt ermittelt, und den der Drehung dieses Invertzuckers entsprechenden und durch diese Drehung verdeckt gewesenen Betrag an Rohrzucker, jener directen Polarisation zuzählt. Nach GUNNING hebt ein Theil Invertzucker bei 20° die Drehung von 0,38, nach GAYON von 0,35, nach MEISSL (Z. 29, 1050) von 0,34, nach LIPPMANN (Ö. 9, 222) von 0,32, und bei 17,5° nach ZULKOWSKY (Ö. 12, 475) von 0,3354 Theilen Rohrzucker auf; der

zu benutzende Umrechnungsfactor steht also nicht endgültig fest. Ferner ist der reducirende Zucker der Colonial-Zucker und -Melassen kein reiner Invertzucker, sondern ein wechselndes Gemenge von Traubenzucker und Invertzucker, sowie deren Zersetzungs- und Umwandlungs-Producten, besitzt bald eine kaum merkliche, bald eine sehr starke Linksdrehung, und lässt daher die Aufstellung eines einheitlichen Factors überhaupt nicht zu (Mehne, Z. 38, 755; Prinsen-Geerligs, Chz. 16, R. 280); endlich können die Producte der Rübenzuckerfabrikation reducirende, optisch aber kaum active Substanzen enthalten (Maumené, Z. 38, 57; Leplay, Z. 39, 1136; Herzfeld, Z. 40, 266), und unter allen diesen Umständen würde eine Rechnungsweise, wie die oben angedeutete, zu schweren Irrthümern führen.

Für die Untersuchung an Invertzucker sehr reicher Producte, z. B. colonialer Syrupe und Melassen, hat Tervooren (D. Z. 26, 1791) eine Tabelle ausgearbeitet, aus der man den Gehalt an reducirendem Zucker direct abzulesen vermag, wenn man für eine gewisse vorgeschriebene Menge Substanz einerseits die abgeschiedene Kupfermenge (zwischen 100 und 400 mg liegend) bestimmt hat, und andererseits die Polarisation (zwischen 10 und 60 liegend); die Gleichsetzung des Saccharosegehaltes und der directen Polarisation soll für die Zwecke der grossen Praxis zulässig und ausreichend sein, wirklich zutreffende Resultate kann aber, aus den angeführten Gründen, ein derartiges Verfahren ebenfalls nicht ergeben.

Die Bestimmung von Saccharose neben Invertzucker nach dem optischen Inversions-Verfahren, deren Idee schon Biot vorschwebte (C. r. 15, 528 und 697), führte zuerst, an eine Vorarbeit Balard's (s. Bl. Ass. 16, 1163) anknüpfend, Clerget aus (A. ch. III, 26, 175), und gelangte, auf Grund seiner schon wiederholt besprochenen Arbeitsvorschrift, zu der Formel

$$R = \frac{100\,S}{144 - 0{,}5\,t},$$

der Tuchschmid später, seinen sehr genauen und ausgedehnten Untersuchungen gemäss, die Gestalt

$$R = \frac{100\,S}{144{,}160\,35 - 0{,}505\,78\,t}$$

gab (J. pr. II, 2, 235; Z. 20, 649). Die entsprechende Formel für ein Instrument mit Kreisgradtheilung ist

$$R = \frac{21,719\ S}{31,31 - 0,11\ t}.$$

Die Menge I des ursprünglich vorhandenen Invertzuckers beträgt, wenn P das Ergebniss der directen Polarisation bezeichnet, nach CLERGET's Versuchen

$$I = \frac{17,21\ (R - P)}{44 - 0,5\ t},$$

und nach TUCHSCHMID

$$I = \frac{17,21\ (R - P)}{44,16 - 0,506\ t}$$

für das SOLEIL'sche Instrument, und

$$I = \frac{17,21\ (R - P)}{9,59 - 0,11\ t}$$

für ein Saccharimeter mit Kreisgradtheilung. Wo möglich sollen sämmtliche Ablesungen bei 20° C., mindestens aber alle bei der nämlichen Temperatur gemacht werden; dies ist jedenfalls ein besserer Weg als die nachträgliche Correctur der durch Temperaturdifferenzen, besonders bei grösserem Invertzuckergehalte, entstehenden Fehler, deren Ausgleichung nicht ganz einfach ist (KING, N. 48, 229; ZULKOWSKY, Ö. 12, 446). Betreffs der HERZFELD'schen Arbeitsweise, und der entsprechenden Formel

$$Z = \frac{100\ S}{142,66 - 0,5\ t},$$

sowie betreffs aller auf das Inversionsverfahren bezüglichen allgemeinen Betrachtungen, braucht nur auf das weiter oben Ausgeführte zurückverwiesen zu werden; die Gegenwart des Invertzuckers kann, wie die jedes anderen optisch-activen Körpers, dessen Drehungsgrösse durch die bei der Inversion stattfindenden Vorgänge keine Aenderung erleidet, der Gültigkeit dieser Formel keinerlei Eintrag thun.

Die in 100 g einer Lösung enthaltenen Gramme Rohrzucker (R) und Invertzucker (I), lassen sich, gemäss einer von LANDOLT (Z. 38, 49) gegebenen Entwickelung, auch direct aus den bei 20° C., für Natriumlicht, und für 200 mm Rohrlänge beobachteten Drehungswinkeln α und α', vor und nach der Inversion, ableiten. Es ergiebt sich

$$R = \frac{\alpha - \alpha'}{1,75} = 0,574\,14\ S = {}^4/_7\ S,$$

und

$$I = -0{,}6015\,\alpha - 1{,}9\,\alpha' = \frac{\alpha - 1{,}33\,R}{-0{,}4},$$

oder, empirisch corrigirt, genauer:

$$I = -0{,}6005\,\alpha - 1{,}8729\,\alpha'.$$

Vorausgesetzt wird auch hier, dass der Invertzucker rein, d. h. von unveränderter Beschaffenheit ist.

Zur Inversion des Rohrzuckers kann man sich nach KJELDAHL (Ö. 10, 879) auch des Invertins bedienen, doch entbehrt diese Methode bisher der erforderlichen genaueren Ausarbeitung.

Auf die bei der Klärung der zu untersuchenden Lösungen einzuhaltenden Vorsichtsmaassregeln, namentlich was Bleiessig-Zusatz anbelangt, sei an dieser Stelle nochmals verwiesen.

Ueber die Inversions-Analyse zuckerhaltiger sogenannter „Invertzucker-Syrupe“ machten MORPURGO (Ö. 30, 169) und FALLADA (Ö. 30, 171) nähere Angaben, über die von dergleichen Fruchtsäften, Gelées, u. s. f., TOLMAN (Am. 24, 515), SCHMIDT (Ö. 31, 1088 und 1109), und Andere; auf die Einzelheiten solcher Methoden kann jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

g) Rohrzucker neben Glykose und Fruktose.

Ein Verfahren zur Einzelbestimmung dieser drei Zuckerarten neben einander hat MATEGCZEK angegeben (Ö. 5, 35). Es bedeute:

P_1 die directe Polarisation des Gemisches,
P_2 die Polarisation von Glykose und Fruktose zusammen,
R, G, L die Mengen von Rohrzucker, Glykose und Fruktose,
Z die Menge der Zucker vor der Inversion,
M, N die Menge der reducirenden Zucker vor und nach der Inversion,
I den aus der Saccharose entstandenen Invertzucker,
r, g, f die Drehungsvermögen von Rohrzucker, Glykose und Fruktose,
α, β, γ die eine Drehung von $\pm 1^0$ bewirkende Anzahl Gramme dieser Zucker,

dann ergiebt sich, da 100 Theile Rohrzucker 105,263 Theilen Invertzucker entsprechen:

$$N - M = I = 1{,}05263\,R, \text{ also } R = \frac{N - M}{1{,}05263}$$

als Menge des Rohrzuckers,

$$R = r . \alpha, \text{ also } r = \frac{R}{\alpha} = \frac{N - M}{1,05263\ \alpha}$$

als Polarisation des Rohrzuckers,

$$P_2 = P_1 - r = P_1 - \frac{N - M}{1,0526\ \alpha}$$

als Polarisation von Glykose und Fruktose,

$$G = \frac{Z - \gamma . P_2}{\beta + \gamma} . \beta$$

als Menge der Glykose,

$$F = \frac{Z + \beta . P_2}{\beta + \gamma} . \gamma$$

als Menge der Fruktose.

Methoden, die auf einem ähnlichen Gedankengange beruhen, haben auch DUPRÉ (F. 9, 501), APJOHN (N. 21, 86), LÉGIER (Bl. Ass. 8, 23), WIECHMANN (Z. 42, 440), HALPHEN (Z. 50, 762), und BUISSON (Bl. Ass. 21, 499) in Vorschlag gebracht, und eine solche, die das bei verschiedenen Temperaturen veränderliche Drehungsvermögen der Fruktose mit benutzt, BROWN (Am. 23, 869). Bezeichnet man nach WIECHMANN mit R, G, F die Mengen Rohrzucker, Glykose und Fruktose, und mit r, g, f den hundertsten Theil der specifischen Drehung dieser drei Zuckerarten, so ist die im 100 mm-Rohre bei 20° C. in Kreisgraden bestimmte directe Polarisation p einer Lösung, die in 100 ccm 10 g Trockensubstanz des zu untersuchenden Rohstoffes enthält, $p = R . r + G . g - F . f$. Bestimmt man nun das Reductionsvermögen der ursprünglichen und der invertirten Lösung, berechnet beide Werthe auf Rohrzucker, und zieht die Resultate von einander ab, so ergiebt die Differenz den wahren Rohrzuckergehalt R; der um $^1/_{20}$ vermehrte erstere Werth ergiebt ferner den ursprünglichen Gesammtgehalt b an reducirendem Zucker. Da nun $b = G + F$ sein muss, und R bekannt ist, ergiebt sich aus der Gleichung

$$R.r + G.g + F.f = p;\ G = \frac{1}{g}(p + F.f - R.r)$$

als Menge der Glykose, und

$$F = b - G = \frac{b.g - p - R.r}{f + g}$$

als Menge der Fruktose.

Alle diese Verfahren setzen, wie ersichtlich, voraus, dass sich die Drehungs- und Reductions-Vermögen der verschiedenen Zuckerarten in beliebigen Mischungen gegenseitig nicht beeinflussen. Diese Annahme trifft aber in Wirklichkeit nicht zu, und die angeführten Formeln haben daher für die analytische Praxis nur relativen Werth; sie können bei manchen Analysen, z. B. denen des Honigs, gewisse Anhaltspunkte liefern (Deltour, C. 94 b, 455), zur wirklich zutreffenden Untersuchung, z. B. von Colonial-Melassen, die innerhalb weiter Grenzen wechselnde Mengen Saccharose, Glykose, und Invertzucker enthalten, sind sie aber nicht brauchbar, auch nicht in Verbindung mit der Inversions-Methode, deren alleinige Anwendung bei der Analyse aller Colonialproducte, wie sie Pellet (Bl. Ass. 16, 1007 und 1146) vorschlug, zwar praktisch zweckmässig und berechtigt, aber nicht wissenschaftlich genau ist. Noch weniger ist man im Stande, mit Hülfe jener Formeln Stärkezucker-haltige Materialien zu analysiren, z. B. mit Stärkezucker versetzte, Invertzucker enthaltende Syrupe oder Rübenzuckermelassen; eine genaue Methode zur Ermittelung der Bestandtheile derartiger Mischungen giebt es bisher überhaupt nicht, weder eine chemische, noch eine optische, noch eine gährungs-technische (Mayrhofer, C. 95, 898), und wo eine solche Prüfung verlangt wird, z. B. zu manchen steuerlichen Zwecken, oder zur Bewerthung von zuckerhaltigen Früchten, Essenzen, Fruchtsäften, Zuckerwaaren, und dergl. (s. Schmidt, Ö. 31, 1076 und 1100), muss man sich einer conventionellen, d. h. auf willkürlichen Voraussetzungen und Annahmen beruhenden, bedienen.

Ein gewichtsanalytisches Trennungsverfahren für Rohrzucker, Glykose und Fruktose, auf den Eigenschaften der mit überschüssigem ammoniakalischem Bleiessig gefällten Bleiverbindungen beruhend, stellte Winter in Aussicht (Z. 38, 783): das Bleisaccharat sollte sich unmittelbar mit Wasser auslaugen, das Bleiglykosat durch Kohlensäure, das Bleifruktosat aber nur durch Schwefelwasserstoff oder verdünnte Schwefelsäure zersetzen lassen. Nähere Angaben fehlen jedoch bisher, und auf Grund der vorliegenden kam Prinsen-Geerligs zwar zu brauchbaren, aber nicht zu quantitativ genauen Resultaten (Bl. Ass. 14, 497). Die von Kassner empfohlene Abtrennung der reducirenden Zucker durch Behandlung mit Bleioxyd, gemäss seinen Methoden (N. Z. 35, 173; 39, 237), ermangelt bisher ebenfalls genauer Beschreibung.

h) Rohrzucker neben Dextrin.

Der qualitative Nachweis von Dextrin neben Saccharose geschieht nach SCHEIBLER (Z. 20, 352) am besten durch Fällen einer Lösung des zu untersuchenden Zuckers mit etwa 4 Vol. absoluten Alkohols, wobei eine milchige Trübung entsteht, oder durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Jodlösung, die eine wein- bis purpurrothe Färbung bewirken; doch geben nicht alle Dextrine diese Reaction, wie denn überhaupt unter dem Namen Dextrin kein einheitlicher Körper verstanden werden kann.

Quantitativ suchten RUMPF und HEINZERLING (F. 1871, 216) die Saccharose durch Inversion und Titration mit Kupferlösung zu bestimmen, doch ergiebt dies nach SCHEIBLER (Z. 21, 322) keine guten Resultate, was leicht begreiflich ist, da die Dextrine selbst mehr oder weniger reducirend wirken (SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 23, 3060). Günstigere Ergebnisse liefert die optische Inversionsmethode, da unter den Bedingungen des CLERGET-schen Verfahrens das Dextrin ganz oder fast unverändert bleibt (REICHARDT und BITTMANN, Z. 32, 764; WEBER und MACPHERSON, Am. 17, 312); nach KJELDAHL (Ö. 10, 879) kann man sich auch des Invertins mit gutem Erfolge bedienen. SCHEIBLER versuchte das Dextrin mittelst Knochenkohle aus der Lösung zu absorbiren (Z. 21, 322), WACHTEL es als Baryumverbindung abzuscheiden (Ö. 6, 336), DIETRICH (F. 1877, 479), CUISINIER (S. ind. 23, 325), und HERZFELD (Z. 39, 321) es dialytisch vom Rohrzucker zu trennen; alle diese Methoden sind jedoch nicht genügend ausgearbeitet.

i) Rohrzucker neben Glycerin.

Falls nicht noch andere optisch-active Substanzen neben dem Rohrzucker vorhanden sind, kann dieser am einfachsten polarimetrisch bestimmt werden, z. B. auch bei der Seifenanalyse (WILSON, N. 64, 28; FREYER, Bl. B. 15, 141), und bei der Analyse der Fette (POSSETTO, C. 99b, 977). Andernfalls lässt sich der Zucker nach PALM (D. 167, 224) dadurch isoliren, dass man das durch Erwärmen wasserfrei gemachte Glycerin mit Chloroform aufnimmt, filtrirt, und den ungelöst zurückbleibenden Zucker mit Chloroform auswäscht. Als qualitativen Nachweis empfiehlt HAGER (F. 7, 267), fünf Tropfen des fraglichen Glycerins mit 100 Tropfen Wasser, einem Tropfen Salpetersäure vom spec. Gew.

1,30, und 3 bis 4 cg molybdänsauren Ammoniaks zu mischen, und aufzukochen; bei Gegenwart von Zucker entsteht eine schöne blaue Färbung.

Die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Glycerin neben Rohrzucker (und anderen Zuckern) ist hauptsächlich wichtig für die Weinanalyse, auf die jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann. In der Regel wird der Zucker an Kalk gebunden, und dann das Glycerin mittelst Aetheralkohol ausgezogen; die Methode ist jedoch nach KULISCH (Chz. 18, R. 248) unsicher, und schwierig zu handhaben, da es keineswegs leicht ist, allen Zucker an Kalk zu binden, ein freier Antheil des Zuckers aber in Lösung gehen kann, und die Löslichkeit des Glycerins bedeutend vermindert, welche letztere überdies auch von der Menge des angewandten Lösungsmittels stark beeinflusst wird.

k) Benzoësäuresulfinid (sog. Saccharin) und p-Phenetolcarbamid (sog. Dulcin oder Sucrol) neben Rohrzucker.

Nachweis und Bestimmung dieser Substanzen neben Saccharose erfolgen genau nach den Methoden, die zu gleichem Zwecke bei Beschreibung des Traubenzuckers angegeben wurden.

B. Die Trehalose (Mykose, Trehabiose).

Vorkommen und Darstellung. Die Trehalose wurde von WIGGERS (A. 1, 129) und MITSCHERLICH (J. ph. I, 73, 68) im sog. Mutterkorne aufgefunden, d. i. in den Sclerotien von Claviceps purpurea, die etwa 1 Proc. der Trockensubstanz von dieser Zuckerart enthält, und sie zuweilen auch an den Conidienlagern in klebrigen, Honigthau-ähnlichen Tropfen ausscheidet. Um 1830 fand ferner BRACONNOT in mehreren Arten Agaricus eine von ihm „Pilzzucker“ genannte Zuckerart auf, die der Beschreibung nach nichts anderes als Trehalose gewesen sein kann. Hierfür spricht es auch, dass, wie spätere Untersuchungen zeigten, Trehalose in sehr vielen Hut- und Schimmelpilzen vorhanden, und ziemlich allgemein (z. B. in 142 von 212 geprüften Arten) verbreitet ist, jedoch hauptsächlich nur in gewissen Theilen, und zu gewissen Zeiten der Vegetation; häufig findet man z. B. während der ersten Entwickelungsperiode nur Trehalose vor, später Trehalose und Mannit, und zuletzt nur Mannit (MÜNTZ, A. ch. V, 8,

60; BOURQUELOT, C. r. 111, 578), zuweilen auch erscheint die Trehalose erst im Augenblicke der Bildung des Fruchtkörpers, wie bei Sclerotinia tuberosa, oder im Augenblicke seiner Oeffnung, wie bei Phallus impudicus, Boletus satanas, und Sterigmatocystis nigra (BOURQUELOT, J. ph. V, 27, 113). Die genannten Pilze führen 2,3 bis 4,4 Proc. Trehalose, Agaricus muscarius, Agaricus sulfureus, Agaricus sambucinus, Fungus sambuci, und Boletus cyanescens bis 10 Proc. der Trockensubstanz (MÜNTZ, C. r. 79, 1182; A. ch. V, 8, 60), und 36 durch BOURQUELOT (C. r. 108, 568) untersuchte Species von Boletus, Amanita, Pholiota, Hypholoma, und Lactarius 0,7 bis 1 Proc.; die Vertheilung in den einzelnen Organen der Pflanze ist jedoch keine gleichmässige, so z. B. enthalten die Stiele von Boletus edulis und Boletus aurantiacus 2,45 bezw. 0,58 Proc. Trehalose, die Hüte 1,38 bezw. 0,41 Proc. (neben etwas Traubenzucker und Mannit), und das Röhrengewebe gar keinen Zucker (BOURQUELOT, J. ph. V, 24, 551). Alle diese Angaben beziehen sich jedoch nur auf die frisch extrahirten Pilze, denn beim Trocknen, ja manchmal (z. B. bei Lactarius piperatus) schon nach mehrstündigem Liegen, ist die Trehalose gänzlich verschwunden und in Mannit übergegangen (BOURQUELOT, C. r. 108, 568; 111, 534); es scheint jedoch, dass nicht das Trocknen an sich, sondern die Fortdauer des Lebensprocesses der Pilze das Verschwinden der Trehalose bedingt, denn diese bleibt fast völlig erhalten, wenn man die frisch gepflückten Pilze sogleich der andauernden Einwirkung von Chloroformdämpfen aussetzt (BOURQUELOT, C. 94 b, 482). — Reich an Trehalose sind auch manche Schimmelpilze während ihrer Entwickelungszeit, z. B. Aspergillus niger und andere Aspergillusarten (BOURQUELOT, C. r. 117, 826).

Bis 20 Proc. Trehalose enthält nach BERTHELOT (A. ch. III, 55, 272) die sog. Trehala-Manna, die aus den auf einigen Distel- und Echinopsarten vorkommenden Cocons (?) eines in Syrien und Persien heimischen Rüsselkäfers, nach GUIBOURT (C. r. 46, 1213) Larinus nidificans, stammt, und zuerst wohl in der persischen Pharmakopöe des ABU-MANSUR MUWAFFAK (980 n. Chr.) erwähnt wird. Näheres über die Entstehung dieser Manna ist nicht bekannt, doch soll sie nach APPING (Dissert. 1885) kein unmittelbares Product des Rüsselkäfers sein; möglicherweise handelt es sich daher nicht um Cocons, sondern um Concretionen oder verhärtete Ausschwitzungen seitens der verletzten Pflanze.

Neben Trehalose enthält die Trehala-Manna noch ein eigen-

thümliches, schon von GUIBOURT und von APPING bemerktes, aber erst von SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 26, 1331; N. Z. 30, 264) genauer untersuchtes Kohlenhydrat, das Trehalum, das vermuthlich in näherer Beziehung zur Trehalose steht; ob es aber schon als solches in der Pflanze vorkommt, konnte bisher nicht ermittelt werden. Zieht man die zunächst mit viel heissem Alkohol erschöpfte Manna mit heissem Wasser aus, filtrirt durch einen heizbaren Trichter, und lässt erkalten, so scheidet sich das Trehalum als weisser Niederschlag aus, den man mit kaltem Wasser wäscht, und dann einige Male aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei 100 bis 105° getrocknet, bildet es ein zartes, rein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver sehr kleiner, prismatischer Krystalle der Formel $C_{24}H_{42}O_{21}$ (?); es schmilzt noch nicht bei 240°, verkohlt bei weiterem Erhitzen auf dem Platinbleche, ist so hygroskopisch, dass es binnen 48 Stunden bis 25 Proc. Wasser anzieht, löst sich bei 16 bis 18° in 1667, bei 100° in 56 Theilen Wasser, giebt beim Abkühlen eine stark übersättigte Lösung, ist in heissem Alkohol von 50 Proc. wenig, in solchem von 30 Proc. ziemlich löslich, und zeigt Rechtsdrehung, $\alpha_D = +179°$. Trehalum löst sich nicht in Kupferoxydammoniak, wirkt nicht reducirend, verbindet sich auch nicht mit Phenylhydrazin, und wird beim achtstündigen Erhitzen mit 10 Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, zum Theil auch beim Erhitzen mit etwas Wasser auf 105 bis 110° hydrolysirt, wobei ausschliesslich d-Glykose verbleibt; Hefe, Invertin, und Diastase bewirken keine, Ptyalin nur eine schwache Hydrolyse. Suspendirt man Trehalum in Wasser und setzt Kalilauge zu, so erfolgt Schwellung, und schliesslich bildet sich eine Lösung, aus der Alkohol eine Kaliumverbindung fällt; mit Barytwasser und ammoniakalischem Bleiessig entstehen weisse Niederschläge, und beim Acetyliren erhält man eine weisse, amorphe, in Alkohol unlösliche, in Benzol und Chloroform lösliche Acetylverbindung, die erst oberhalb 240° schmilzt. Alkoholische Jodlösung färbt das feste Trehalum violett, das gelöste weinroth. Beim mehrstündigen Erhitzen des Trehalums auf 155 oder 180 bis 183° entstehen verschiedene, den Dextrinen analoge Trehaline, weisse, amorphe Pulver, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind, reducirend wirken, mit Phenylhydrazin reagiren, und sich mit Jodlösung rothviolett färben.

Wie man sieht, gleicht das Trehalum in vieler Hinsicht vollständig dem Amylum, und es ist daher vielleicht nicht unmöglich,

dass z. B. BOURQUELOT's Angabe über das Vorkommen von Stärke in Boletus pachypus (J. ph. V, 24, 197), und TANRET's Behauptung über die Bildung von 1 bis 4 Proc. Stärke durch Aspergillus niger (C. r. 123, 948) auf einer Verwechselung mit Trehalum beruht.

Zur Darstellung der Trehalose kocht man am besten die Trehala-Manna, oder die betreffenden frisch gepflückten und gut zerkleinerten Pilze mit viel starkem Alkohol aus, und lässt erkalten, wobei zumeist sogleich Krystallisation erfolgt (MÜNTZ, C. r. 79, 1182); wässerige Auszüge müssen mittelst Bleiessig gereinigt, mit Schwefelwasserstoff entbleit, und sorgfältig zur Syrupdicke eingedampft werden.

Eigenschaften. Die Trehalose hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, die auch ihre Moleculargrösse richtig darstellt (WINTERSTEIN, B. 26, 3094 und H. 19, 70; MAQUENNE, C. r. 112, 947), und krystallisirt nach WIGGERS (A. 1, 109) aus Wasser und Weingeist in grossen, gut ausgebildeten, farblosen, glasglänzenden Prismen des rhombischen Systemes vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}6814:1:0{,}4171$, $\beta = 111^0 31'$ (SCHEIBLER, B. 13, 2320). Beim Erhitzen des Hydrates tritt nach MITSCHERLICH (a. a. O.), BERTHELOT (a. a. O.), und SCHUKOW (Z. 50, 818) bei 94° theilweise, bei 96,5 bis 97,5° vollständige Schmelzung zu einer völlig klaren Flüssigkeit ein, die beim Erkalten glasig erstarrt, und langsam wieder krystallinisch wird. Erhitzt man das Hydrat rasch über 100°, so verliert es erst bei 130° sein Krystallwasser, wird wieder fest, und schmilzt abermals bei etwa 200° oder etwas darüber; langsam erhitzt, bleibt es bis etwa 200° fest, und schmilzt erst bei weiterem Erhitzen (210°?) unter theilweiser Zersetzung und Caramelbildung, doch bleibt der Zucker auch noch bei dieser Temperatur zum grösseren Theile erhalten, und krystallisirt aus der wässerigen Lösung der Schmelze unverändert wieder aus. In Wasser löst sich die Trehalose leicht (in 1,7 Theilen) zu einer sehr süss schmeckenden Lösung; in kaltem Alkohol ist sie wenig, in heissem Alkohol etwas (in 100 Theilen), in Aether gar nicht löslich.

Das Drehungsvermögen des Trehalose-Hydrates beträgt, unabhängig von der Temperatur, etwa $\alpha_D = +167^0$ nach MITSCHERLICH, $\alpha_j = +199^0$ (entsprechend etwa $\alpha_D = +173{,}3^0$) nach BERTHELOT, und für $c = 7{,}2820$ $\alpha_D^{20} = +178{,}3^0$ nach SCHUKOW, aus welch' letzterer Zahl sich für das Anhydrid $\alpha_D^{20} = +197{,}1^0$ berechnet, während APPING $\alpha_D = +197{,}28^0$, und BÖNING (Dissert.

1888) $\alpha_D = +200^0$ bestimmte; beim Auflösen entwässerter Trehalose findet man sogleich das nämliche Drehungsvermögen.

Die Verbrennungswärme der wasserfreien Trehalose beträgt bei constantem Volum 3947,0 cal. für 1 g und 1349,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 1349,9 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme ist 537,1 Cal.; für das Hydrat lauten die betreffenden Zahlen 3550,3 cal., 1345,3 cal., 1345,3 Cal., und 679,7 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); die Aufnahme des Hydratwassers ist mit einer Wärmeentwickelung von 4,6 Cal. verbunden.

Verdünnte heisse Säuren bewirken Hydrolyse, deren alleiniges Product, entgegen den Angaben von BÖNING, APPING, und DRAGENDORFF (C. 87, 1374), d-Glykose ist (MITSCHERLICH; SCHEIBLER, B. 18, 646; WINTERSTEIN, a. a. O.; MAQUENNE, C. r. 112, 947); vermuthlich sind die zuerst genannten Forscher durch die Schwierigkeit, mit der die Inversion erfolgt, irre geführt worden, man muss nämlich nach WINTERSTEIN sechs Stunden mit fünfprocentiger Schwefelsäure kochen, um ihr Maximum zu erreichen, wobei sich dann 99,45 Proc. der theoretischen Menge Traubenzucker nachweisen lassen; unter den Bedingungen der CLERGET'schen Inversionsmethode ist die Hydrolyse nach SCHUKOW (a. a. O.) binnen fünf Minuten noch kaum wahrnehmbar, und selbst nach 37 Stunden nur bis zur Hälfte fortgeschritten. Bei der Hydrolyse wird eine Wärmemenge von 2,5 Cal. frei (STOHMANN und LANGBEIN, a. a. O.).

Von kochenden Alkalien und Erdalkalien wird die Trehalose selbst bei 140 bis 150° nicht angegriffen, und erst bei 170 bis 180° theilweise zersetzt (SCHUKOW), auch reducirt sie FEHLING'sche Lösung nicht, und reagirt nicht mit Phenylhydrazin, so dass jedenfalls die Aldehydgruppen beider Molecüle d-Glykose in veränderter Bindungsform vorhanden sind (WINTERSTEIN, a. a. O.; MAQUENNE, a. a. O.). Verdünnte Salpetersäure oxydirt sie nach SCHUKOW zu Zuckersäure, und weiterhin zu Oxalsäure; Brom bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Oxydation.

Der alkoholischen Gährung mit Hefe ist Trehalose nach älteren Angaben unfähig, was BOURQUELOT darauf zurückführte, dass sie durch Hefen-Invertin nicht hydrolysirt wird (C. r. 117, 826); diese Thatsache ist nach FISCHER (B. 28, 1432) und BAU (Chz. 23, R. 191) zwar richtig, aber ebenso sicher steht es auch fest, dass jene älteren Angaben keineswegs allgemein zutreffen: nach BÖNING vergähren manche Bierhefen, nach LINDNER einige Unterhefen und viele sog. wilde Hefen die Trehalose ohne be-

sondere Schwierigkeit (C. 1901, 56 und 404), nach KOZAI wirkt Sake-Hefe langsam vergährend (Chz. 24, R. 194), und nach DUBOURG können auch viele andere Hefenarten durch passende Zucht zur Vergährung der Trehalose gebracht werden (C. r. 128, 440). Vermuthlich ist die Vergährung an das Vorhandensein eines specifischen, die Trehalose hydrolysirenden Enzymes, der Trehalo-Glykase, geknüpft, das zuerst von BOURQUELOT aus gewissen Schimmelpilzen isolirt wurde (s. unten), aber auch in vielen Wein-, Bier- und Presshefen nachgewiesen ist (DELBRÜCK, Chz. 23, 174), und in ähnlicher Weise wie das Invertin der Monilia candida auf das Innigste an das lebende Protoplasma der Hefen gebunden zu sein scheint (BAU, Chz. 23, R. 191). Hieraus erklärt es sich nach BAU, dass, wie FISCHER (B. 28, 1432) fand, weder Invertin, noch Hefeninfusion die Trehalose hydrolysirt, wohl aber lebende Hefe selbst, wenn auch nicht in glatter und stets gleichbleibender Weise; ebenso wirken nach BAU und nach KALANTHAR (H. 26, 88) hydrolysirend: die Hefen Frohberg und Saaz, Sacch. pastor. I bis III, Sacch. ellips. II, und zahlreiche Wein-, Bier- und Weissbierhefen, ferner Schizos. Logos (nach BAU, nicht nach KALANTHAR), Schizos. Pombe (nach KALANTHAR, nicht nach BAU), und die sog. russische Kissly-Schtschi-Hefe; ohne Einwirkung ist dagegen die sog. Milchzucker-Hefe (BAU).

Aus der Gruppe der Torulaceen ist der sog. Sacch. apiculatus nicht im Stande, Trehalose zu invertiren (BAU, a. a. O.), während mehrere Torula-Arten aus Mazunhefe dies vermögen (KALANTHAR, a. a. O.).

Die Schimmelpilze Mucor mucedo und Aethalium septicum bewirken bei Luftabschluss Hydrolyse und alkoholische Gährung (MÜNTZ, B. 8, 134) und erstere ist auch nachgewiesen bei Aspergillus niger und Penicillium glaucum (BOURQUELOT, C. r. 117, 826), Mucor alternans (DUBOURG, C. r. 128, 440), Monilia candida (BAU, a. a. O.), Monilia sitophila (WENT, Chz. 26, R. 53), Eurotiopsis Gayoni (LABORDE, C. 97, 506), Amylomyces α und γ, nicht aber β (ROMMEL und SITNIKOFF, Bl. Ass. 18, 1049), und der sog. Ananas-Hefe (KAYSER, C. 92, 483). Zur Darstellung der Trehalo-Glykase eignet sich nach BOURQUELOT am besten eine in reichlicher Fructification begriffene Cultur von Aspergillus niger auf RAULIN'scher Nährlösung; man verreibt sie mit feinem Sand, entwässert die Masse mit Alkohol von 95 Proc., trocknet im Vacuum, zieht mit Wasser aus, und fällt mit Alkohol; das gereinigte Enzym ist eine weisse Masse, die unterhalb 53° stark

hydrolysirend wirkt, bei 63° schon zerstört wird, und äusserst empfindlich gegen Säuren ist.

Trehalo-Glykasen finden sich nach BOURQUELOT auch in vielen höheren Pilzen, z. B. jenen der Gattungen Morchella und Polyporus, sowie im Grünmalze und in der gekeimten Gerste (BOURQUELOT und HÉRISSEY, Chz. 22, 624; FISCHER, B. 28, 1432 und H. 26, 60; POTTEVIN, Chz. 1903, 862). Im Thierreiche sind sie ebenfalls verbreitet, und u. a. nachgewiesen im menschlichen Harne, im Pankreas und Dünndarme des Kaninchens (BOURQUELOT, C. 96, 976), in geringer Menge auch im Dünndarme des Kalbes, Rindes, und Pferdes (FISCHER und NIEBEL, C. 95, 499), sowie im Blutserum der Fische, besonders des Karpfens (FISCHER und NIEBEL, a. a. O.), nicht aber in dem des Hundes und anderer Säugethiere oder Vögel.

Durch Emulsin wird nach BOURQUELOT, durch Ptyalin nach FISCHER (B. 28, 1432) Trehalose nicht verändert.

Milchsäure-Gährung bewirken die Gruppen 2, 3 und 5 der von HENNEBERG beschriebenen Erreger (Ö. 30, 1065).

Bac. orthobutylicus vergährt Trehalose nicht (GRIMBERT, J. ph. V, 29, 281), Bac. fluorescens liq. FLÜGGE allmählich und unvollständig (EMMERLING, B. 34, 702), Bac. typhosus leicht und ohne Säurebildung (PROSKAUER, C. 97, 329).

Eine nicht näher untersuchte Trehalose-Sulfosäure entsteht bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure, ist sehr unbeständig, und zerfällt schon bei 100° (?). Das Trehalose-Octonitrat, $C_{12}H_{14}(NO_2)_8O_{11}$, gewannen WILL und LENZE (B. 21, 68) in rhombischen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Smp. 124°; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, und Essigester, zeigt in letzterer Lösung, für $c = 4$, $\alpha_D^{18} = +173{,}8^\circ$, reducirt heisse FEHLING'sche Lösung, und zersetzt sich unter Gasentwickelung bei 136°. Ein Trehalose-Diacetat erhielt BÖNING in hexagonalen Prismen vom Smp. 68°, die sich ziemlich leicht in Benzol lösen, ein Trehalose-Octacetat MAQUENNE als weisse, krystallinische Masse vom Smp. 97°, die durch Baryt unzersetzt verseifbar ist (C. r. 112, 947). Durch Benzoyliren nach BAUMANN's Vorschrift entsteht nach SCHUKOW (Z. 50, 818) als Hauptproduct das Trehalose-Tribenzoat, vermischt mit etwas Trehalose-Tetrabenzoat; aus einer Mischung von Benzol und Petroleum krystallisirt es in weissen Nadeln vom Smp. 81 bis 83°, die sich nicht in Wasser, etwas in Petroleum, Ligroin und Xylol, und leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen; durch

n-Kalilauge wird es in alkoholischer Lösung bei 100° leicht verseift. Benzoylirt man nach der Vorschrift PANORMOFF's, so bildet sich als Hauptproduct Trehalose-Octobenzoat, vermischt mit etwas Trehalose-Heptabenzoat; es ist eine weisse, krystallinische Masse vom Smp. 168 bis 170°, die sich nicht in Wasser, ziemlich gut in heissem Alkohol von 95 Proc., und sehr leicht in Aether und Benzol löst, und durch alkoholische n-Kalilauge bei 100° nur schwierig verseift wird. Ein Butyrat und Stearat erwähnt BERTHELOT.

Mit Phenylhydrazin verbindet sich Trehalose nicht (FISCHER, B. 17, 579; WINTERSTEIN, a. a. O.); aus Kalk- oder Strontianhaltiger wässeriger Lösung fällt Alkohol anscheinend die Verbindungen $2\,C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,CaO$ und $2\,C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,SrO$ (SCHUKOW, a. a. O.); ammoniakalischer Bleiessig liefert eine nicht näher untersuchte Bleiverbindung.

Nachweis. Die sichere Erkennung der Trehalose in Syrupen, Extracten u. s. f., die deren Gegenwart vermuthen lassen, erfolgt nach BOURQUELOT (J. ph. V, 24, 524), indem man eine reine Glasplatte schwach mit einem Krystalle der reinen Zuckerart reibt, und sofort einen Tropfen des Syrups auf die nämliche Stelle bringt; es beginnt sogleich eine charakteristische Krystallisation, die die vorher unsichtbaren Reibungslinien erkennbar macht.

C. Die Turanose.

Die Turanose entsteht nach ALECHIN (B. 22, R. 759; A. ch. VI, 18, 532) neben Traubenzucker durch gemässigte Inversion der Melecitose (s. diese) mittelst Mineralsäure, gemäss der Gleichung:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Um sie darzustellen, erwärmt man 5,5 g wasserfreie Melecitose mit 100 ccm einprocentiger Schwefelsäure vorsichtig auf dem Wasserbade, bis die Drehung auf $\alpha_D = +63^0$ gesunken ist, neutralisirt mit Baryumcarbonat, versetzt das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit heissem Alkohol, und kocht schliesslich die gereinigte Substanz mit absolutem Alkohol aus.

Die reine Turanose ist eine weisse, amorphe, zerfliessliche Masse der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, die schon bei 65 bis 70° erweicht, sich leicht in Wasser und Methylalkohol, nicht aber in absolutem Alkohol löst, und ein mit fallender Concentration steigendes

Drehungsvermögen besitzt, das bei $c = 30$ bis 35 $\alpha_D = +65$ bis $+68°$ beträgt. Sie ist nicht oder nur sehr schwer gährungsfähig, reducirt etwa halb so stark wie Traubenzucker, was auf das Vorhandensein mindestens einer Aldehydgruppe hinweist, und wird bei andauerndem Kochen mit Mineralsäuren langsam, aber vollständig zu d-Glykose hydrolysirt.

Turanose-Natrium, $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, gewann ALECHIN (a. a. O.) durch Fällen einer alkoholischen Turanoselösung mit Natriumäthylat als hellgelbes, hygroskopisches, sehr zersetzliches Pulver.

Turanose-Phenyl-Osazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, das bereits ALECHIN beobachtet hatte, erhält man nach MAQUENNE (C. r. 117, 127) am besten, indem man das Product von der Inversion der Melecitose direct mit Phenylhydrazin behandelt; das schwer lösliche Glykosazon fällt schon beim Kochen vollständig aus, während das viel leichter lösliche Osazon der Turanose gelöst bleibt, und beim Erkalten erstarrt dann das Filtrat zu einer Gallerte schön hellgelber, durchscheinender, ungewöhnlich langer und feiner, gekrümmter Nadeln. Das Osazon wirkt nicht reducirend (?), und ist für Turanose höchst charakteristisch.

Das reine Osazon, wie man es durch mehrmaliges Umkrystallisiren des vorgereinigten Productes aus 20 Theilen 40 procentigen heissen Alkohols erhält, krystallisirt nach FISCHER (B. 27, 2488) in kugeligen Aggregaten sehr feiner, gelber Nadeln, die auch beim Trocknen nicht braunroth werden, schmilzt beim raschen Erhitzen bei 215 bis 220° unter Zersetzung, und löst sich schon in fünf Theilen heissen Wassers; beim Erkalten erstarrt diese Lösung zu einer Gallerte sehr feiner, rein gelber Nadeln.

D. Die Gentiobiose.

Die Gentiobiose entsteht nach BOURQUELOT und HÉRISSEY (C. r. 132, 571; 135, 290 und 399) bei der theilweisen Hydrolyse der Gentianose (s. diese) mittelst Invertin oder sehr verdünnter Schwefelsäure, wobei die Gentianose gemäss der Gleichung

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}$$

in d-Fruktose und Gentiobiose zerfällt. Zu ihrer Darstellung erwärmt man 10 g Gentianose mit 100 ccm 0,2 procentiger Schwefelsäure 30 Minuten auf dem Wasserbade, neutralisirt nach dem Erkalten mit Calciumcarbonat, verdampft das Filtrat im Vacuum zur Trockne, knetet mit absolutem Alkohol, und sodann mit

solchem von 95 Proc. so oft und so lange aus, bis alle Fruktose entfernt ist, und krystallisirt dann wiederholt um.

Da das in den Apotheken käufliche Enzianpulver, oder dessen wässeriger Extract, nach längerem Aufbewahren keine unveränderte Gentianose mehr enthält, kann man nach BOURQUELOT und HÉRISSEY (J. ph. VI, 16, 153) mit Vortheil auch von diesen Producten ausgehen; man vergährt die wässerige Lösung mit Oberhefe, wobei die Gentiobiose unverändert bleibt, neutralisirt mit Calciumcarbonat, behandelt das Filtrat mit Knochenkohle, verdampft es im Vacuum, zieht den Rückstand erst mit Alkohol von 85 Proc., dann mit solchem von 95 Proc. aus, und reinigt die rohe Krystallisation durch Waschen mit Alkohol und Aether, Trocknen im Vacuum, und Umkrystallisiren.

Aus Alkohol erhält man die Gentiobiose in wasserfreien Krystallen, die, bei 115° getrocknet, den Smp. 190 bis 195° besitzen; die wässerige Lösung zeigt Halbrotation, die für $c =$ 3,1186 im Augenblicke der Herstellung $\alpha_D^{20} = +9{,}61^0$ beträgt. Aus Methylalkohol krystallisirt der Zucker in Gestalt kleiner weisser Linsen mit zwei Molecülen Krystallalkohol, die bei 100 bis 115° entweichen; die Substanz ist sehr bitter, äusserst hygroskopisch, schmilzt bei 85,5 bis 86°, bläht sich sodann auf, wird wieder fest, und schmilzt schliesslich nochmals bei 189 bis 195°; in wässeriger Lösung zeigt sie für $c = 4$, frisch gelöst, $\alpha_D^{20} =$ $+8{,}33^0$, woraus sich für den Methylalkohol-freien Zucker $\alpha_D^{20} =$ $+9{,}8^0$ berechnet.

Gentiobiose wird durch Oberhefe nicht angegriffen, und kann so leicht aus einer Lösung, die theilweise hydrolysirte Gentianose enthält, isoliert werden; durch Invertin wird sie nicht hydrolysirt, leicht aber durch Emulsin, und durch ein Enzym des Aspergillus niger; hierbei, und ebenso bei der Hydrolyse durch heisse dreiprocentige Schwefelsäure (nicht aber durch heisse Essigsäure), zerfällt sie glatt in zwei Molecüle d-Glykose: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ $= 2\,C_6H_{12}O_6$.

Beim Kochen mit Phenylhydrazin entsteht das Gentiobiose-Phenyl-Osazon vom Smp. 142°, so dass offenbar auch in der Gentiobiose mindestens noch eine Aldehydgruppe der Glykose-Molecüle erhalten ist; dem entsprechend besitzt sie auch Reductionsvermögen, das etwa jenem der Maltose gleichkommt.

E. Die Cellose (Cellobiose).

In ähnlichen einfachen Beziehungen wie die Maltose (s. unten) zur Stärke, steht nach SKRAUP und KÖNIG die Cellose zur Cellulose, d. h. sie ist das einfachste Derivat dieser Substanz, die sich dadurch zugleich als von der Stärke wesentlich verschieden, und nicht bloss als ihr polymer erweist; auch im Pflanzenreiche, in dem aber die Cellose bislang nicht nachgewiesen ist, dürften daher Stärke und Cellulose durch weit verwickeltere Uebergänge verbunden sein, als man zumeist anzunehmen pflegt (B. 34, 1115; M. 22, 1011). Ob Cellose, wie NASTUKOFF meint, auch aus gewissen Oxycellulosen bei der Hydrolyse entsteht, bleibt vorerst noch fraglich (B. 34, 720 und 3589).

Zur Darstellung der Cellose geht man am besten von ihrem Octacetate aus (s. unten), dessen Entstehung beim Acetyliren von Cellulose mit Essigsäureanhydrid und etwas concentrirter Schwefelsäure schon FRANCHIMONT beobachtete (B. 12, 1941; R. 18, 472), aber erst SKRAUP richtig deutete (B. 32, 2413); aus Filtrirpapier und Baumwoll- oder Leinen-Fasern ist es ebenfalls gewinnbar. Man befeuchtet je 5 g feingepulvertes Acetat mit Alkohol, setzt dazu in kleinen Antheilen je 25 ccm 15 procentige Lösung von Kalihydrat in starkem Alkohol, saugt nach zwei Stunden das schwere körnige Pulver rasch ab, löst es nach dem Waschen mit absolutem Alkohol in wenig Wasser, neutralisirt genau mit Essigsäure, und verdampft das Filtrat im Wasserbade zum dünnen Syrupe; man versetzt diesen mit einem Theile absolutem Alkohol, und sodann mit Aether bis zur Trübung, löst den nach einigen Stunden abgeschiedenen Niederschlag in heissem Wasser, verdampft zum dünnen Syrup, fügt absoluten Alkohol bis zur Trübung bei, und lässt, wo möglich unter Einrühren einiger Impfsplitter, längere Zeit stehen.

Man erhält so die Cellose als feines, schneeweisses, mikrokrystallinisches Pulver, das, bei 80 bezw. 100° im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + \frac{1}{4} H_2O$ bezw. $C_{12}H_{22}O_{11}$ besitzt, bei 180° gelblich wird, und bei 225° unter Bräunung und Aufschäumen Zersetzung erleidet. Sie schmeckt schwach süss, ist löslich in 8 Theilen kaltem und 1,5 Theilen heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, und zeigt, für $p = 9{,}4766$ und $d^{20}_{4} = 1{,}0387$, zehn Minuten nach dem Lösen $\alpha^{20}_{D} = +26{,}1°$ und nach 15 Stunden constant $\alpha^{20}_{D} = +33{,}7°$. Kocht man die fünf-

procentige Lösung mit fünfprocentiger Schwefelsäure sieben Stunden im Wasserbade, so erfolgt Hydrolyse, als deren Product allein d-Glykose auftritt, und weder d-Mannose, wie FRANCHIMONT (R. 18, 473), noch d-Fruktose, wie FENTON (P. S. 17, 166) vermuthete. Die Cellose wirkt reducirend, und zwar stärker wie die Maltose (s. diese), denn 50 ccm FEHLING'scher Lösung werden von 32,65 ccm einprocentiger Cellose-Lösung reducirt, so dass also 1 g des wasserfreien Zuckers 153,15 ccm der Kupferlösung entspricht. Gährungsfähig ist die Cellose nicht.

Cellose-Octacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. Zur Darstellung dieser Verbindung schüttelt man in einem 200 ccm-Kolben 7,5 g in ganz kleine Stückchen zertheilten Filtrirpapieres mit 20 ccm Essigsäureanhydrid gründlich durch, kühlt auf 70° ab, setzt unter stetem Schütteln eine 70° warme Mischung von 7 ccm Essigsäureanhydrid und 4 ccm concentrirter Schwefelsäure zu, giesst die gelb- bis rothbraune, 110 bis 120° heiss gewordene Lösung in 500 bis 700 ccm Wasser ein, saugt das amorph ausfallende gelbweisse bis gelbrothe Acetat auf Leinwand ab, presst es nach dem Waschen mit Wasser stark ab, und krystallisirt es aus Alkohol von 95 Proc. oder Essigester mehrere Male um. Man erhält so 26 bis 27 Proc. des Octacetates in schönen weissen Nadeln vom Smp. 228°; es hat die oben angegebene Formel und Moleculargrösse, ist unlöslich in heissem absolutem Alkohol, Essigester, Chloroform, Benzol und Phenol, bleibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° unverändert, und wird bei 180 bis 200° zersetzt, ohne dass eine Umlagerung eintritt. Die Verseifung mit Kalilauge giebt glatt und rasch Cellose; die mit Schwefelsäure wird erst nach zwölfstündigem Kochen vollständig, und liefert nur Traubenzucker.

Acetochlor-Cellose, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7ClO_{11}$; suspendirt man 10 g Octacetat in 80 ccm Essigsäureanhydrid, lässt die unter starker Kühlung mit Salzsäuregas gesättigte Lösung einige Tage im Einschmelzrohre stehen, öffnet unter gutem Kühlen, verjagt die Salzsäure durch einen trockenen Luftstrom, und concentrirt im Vacuum, so erhält man Acetochlor-Cellose, die man in heissem Benzol löst, mit Ligroin fällt, und umkrystallisirt. Sie ist ein weisses Pulver vom (unscharfen) Smp. 178°, und löst sich leicht in heissem Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Essigester, und wenig in heissem Aether.

Acetonitro-Cellose konnten SKRAUP und KÖNIG nicht gewinnen.

Methyl-Cellosid. Sein Heptacetat, $C_{12}H_{14}O(O.C_2H_3O)_7(O$

.CH_3), entsteht aus Acetochlor-Cellose nach dem Verfahren von ERWIG und KOENIGS (B. 34, 996), bildet schöne weisse Nadeln vom Smp. 173°, und löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether, Essigester, und Benzol; Kalilauge verseift es glatt, doch ist nicht sicher festgestellt, ob zu Methyl-Cellosid oder gleich zu Cellose.

Cellose-Mercaptal konnte nicht isolirt werden.

Cellose-Phenyl-Hydrazon bildet sich nicht in der bekannten einfache n Weise, wohl aber, wenn man 2 g Cellose in 2 g Alkohol suspendirt, mit 2 g Phenylhydrazin auf freier Flamme kocht, bis alles gelöst ist (drei Stunden), mit Aether fällt, den Syrup wiederholt mit Aether auskocht, und ihn schliesslich im Vacuum über Aetzkalk trocknet; es ist ein hellgelbes, sehr hygroskopisches Pulver der Formel $C_{12}H_{22}O_{10}(N_2H.C_6H_5)$, und zersetzt sich schon bei 90°.

Cellose-Phenyl-Osazon entsteht, wenn man einen Theil Cellose mit zwei Theilen Wasser, drei Theilen Phenylhydrazin, und zwei Theilen Eisessig im Wasserbade eine Stunde kocht, und dann Wasser zusetzt; es krystallisirt in langen, weichen, schön gelben Nadeln vom Smp. 198°, und löst sich in 135 Theilen heissem Wasser, 10 Theilen heissem Alkohol, und 15 Theilen 50-procentigem Weingeist.

F. Die Maltose (Maltobiose, Ptyalose, Cerealose).

1. Vorkommen und Entstehung; Darstellung.

Vorkommen. Die Maltose, die zuerst DUBRUNFAUT als das specifische Umwandlungsproduct der Stärke durch Diastase erkannte (A. ch. III, 21, 178), scheint im Pflanzenreiche ziemlich weit verbreitet zu sein, ist aber bisher nur in wenigen Fällen in Substanz abgeschieden und mit Bestimmtheit nachgewiesen worden. Nach BROWN und MORRIS findet sie sich in den Blättern verschiedener Pflanzen, z. B. Tropaeolum majus (S. 53, 604; Chz. 17, 154), nach LINDET in den Rübenblättern (Z. 50, 281), nach SHIMOYAMA im japanischen Klebreise (Chz. 19, 1805), nach LEVALLOIS in der Sojabohne (C. r. 90, 1293; 93, 281), was auch STINGL und MORAWSKI bestätigten (M. 7, 188), und nach PRIOR und WEIGMANN in manchen Betriebshefen (Z. ang. 1900, 467) und daher auch in Hefen-Extracten (C. 96 b, 907). Sehr häufig scheint Maltose als transitorisches oder Zwischenproduct vegetativer Vorgänge aufzutreten, z. B. bei der Anlage

von Knospen (SABLON, C. r. 127, 968), und beim Keimen von Samen, z. B. jener der Datteln, Zwiebeln, und Dahlien (PURIEWITSCH, Bot. 14, 210), der Rüben (STOKLASA, Z. B. 24, 560), und der Getreidearten, besonders der Gerste (BROWN und MORRIS, S. 53, 604; GRÜSS, C. 97b, 665 und Z. 48, 333). Das Grünmalz enthält daher, neben Rohrzucker, Glykose, und Fruktose, auch Maltose, und verschiedene Forscher geben an, zwischen 0,70 bis 1,98 Proc. dieses Zuckers ausgezogen zu haben (O'SULLIVAN, Chz. 9, 1806; C. 90b, 184; B. 19, R. 138; B. 20, R. 138; BROWN und MORRIS, N. 61, 201 und Chz. 14, 563; JALOWETZ, Chz. 18, R. 39 und C. 93b, 304; CROSSMANN, C. 94b, 540; EHRICH, Chz. 18, R. 70); andere Autoren fanden aber viel weniger, oder auch gar keine Maltose vor (VOGEL und LUFF, C. 93b, 304; DÜLL, C. 94, 788; LINDET, Bl. Ass. 20, 1233), und LINTNER hält diese Frage daher für eine vorerst noch offene (C. 94b, 499); hingegen ist KRÖBER der Ansicht (Chz. 19, R. 339), dass Maltose nicht nur nicht vorhanden ist, sondern gar nicht vorhanden sein kann, da das Malz ein diese Zuckerart hydrolysirendes Enzym enthält, die sogen. Malto-Glykase (s. unten).

Im Darrmalze und Caramelmalze soll die Maltose 20 bis 30, zuweilen sogar 35 bis 50 Proc. der wasserlöslichen Kohlenhydrate betragen (LINTNER, Chz. 15, R. 164; REINKE, C. 93, 547; PRIOR und WEIGMANN, C. 94, 532); PRIOR fand bei der Analyse von 20 Proben in 100 Theilen Trockensubstanz 0,53 bis 2,11 g, ohne einen einfachen Zusammenhang mit Farbe oder Darrzustand feststellen zu können (Z. ang. 1902, 455). In der Bierwürze und im Bier sollten nach NIEDERSTÄDT (Chz. 17, R. 205) und AMTHOR (C. 94, 532) 0,5 bis 2 Proc., im Bierextracte nach DÜLL (Chz. 16, 1178) 5 bis 6 Proc. Maltose vorkommen; nach BROWN und MORRIS (a. a. O.), PRIOR und SCHULZE (Z. ang. 1901, 215), und anderen Forschern, trifft dies aber für normale Producte des Betriebes nicht zu.

Bedeutende Mengen Maltose (15 bis 48 Proc.) sind auch im käuflichen Stärkezucker und Stärkesyrup vorhanden, und zwar sowohl im amerikanischen (WEBER und MACPHERSON, Am. 17, 312), als auch im deutschen, durch Verzuckerung der Stärke mittelst Säure (s. unten) hergestellten (SIEBEN, Z. 34, 837; VOGEL, Chz. 19, 408); DIERRSSEN (Z. ang. 1903, 122) hält die betreffenden Beobachtungen für grösstentheils irrthümlich, und glaubt, es handle sich um Isomaltose (s. diese), ROLFE und HADDOCK (Am. 25, 1015) bestätigten sie jedoch durch Ausfällung der Maltose in

Gestalt der Bleiverbindung, sowie durch Darstellung und mikroskopische Prüfung des Phenyl-Osazones (s. unten).

Dass Maltose auch in Glykosid-artiger Bindung vorkommt, ist, obwohl noch nicht zweifellos bewiesen, doch äusserst wahrscheinlich. Vom Amygdalin der bitteren Mandeln, das durch deren Enzym, das Emulsin, gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}O_{11}N} + 2\,H_2O = \underset{\text{d-Glykose}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O}$$

zersetzt wird, vermuthete schon SCHIFF (A. 154, 337), es sei als

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CN \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O.C_{12}H_{21}O_{10} \end{array}$$

d. h. als Verbindung von Benzaldehyd-Cyanhydrin mit einer Biose, aufzufassen, und für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht FISCHER's Nachweis (B. 28, 1509), dass die Enzyme der Hefeninfusion, unter Abspaltung von nur einem Molecül Glykose, zunächst

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CN \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O.C_6H_{11}O_5 \end{array}$$

Amygdonitril-Glykosid, ergeben, das erst bei der Hydrolyse mittelst Säuren oder Emulsin weiter zerlegt wird, ganz ebenso wie dies auch bei β-Methyl-Maltosid und anderen Maltose-Derivaten der Fall ist (s. unten). Analog dem (einheitlichen?) Emulsin wirken die Enzyme gewisser Schimmelpilze (PURIEWITSCH, Bot. 16, 368), sowie die des Magen- und Dünndarm-Infuses von Pferd, Kaninchen, und anderen Herbivoren (GÉRARD, J. ph. VI, 3, 233; FISCHER und NIEBEL, C. 95, 499); doch ist bei diesen Schlüssen insofern einige Vorsicht geboten, als die Unfähigkeit des Emulsins, Maltose selbst zu hydrolysiren, die Bindung der beiden Molecüle Glykose auch nach Art der in der Gentiobiose vorhandenen als möglich erscheinen lässt (BOURQUELOT und HÉRISSEY, Bioch. 1, 274), und als ferner das Amygdalin nach SCHAER (Chz. 26, 890) keine einheitliche Substanz sein soll.

Das von DUNSTAN und HENRY (N. 84, 26; 85, 301) entdeckte Glykosid Lotosin ist vielleicht ebenfalls ein Derivat der Maltose, und zwar anscheinend des Maltose-Cyanhydrines (s. unten); bei der Hydrolyse durch verdünnte Säuren oder durch das Enzym Loto-Glykase zerfällt es gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{Lotosin}}{C_{28}H_{31}O_{16}N} + 2H_2O = \underset{\text{d-Glykose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + \underset{\text{Lotoflavin}}{C_{15}H_{10}O_6},$$

durch Einwirkung verdünnten Alkalis entsteht aber primär

$$\underset{\text{Lotosin}}{C_{28}H_{31}O_{16}N} + 2H_2O = NH_3 + \underset{\text{Lotosinsäure}}{C_{28}H_{32}O_{18}},$$

und diese liefert dann bei weiterer Hydrolyse

$$\underset{\text{Lotosinsäure}}{C_{28}H_{32}O_{18}} + 2H_2O = \underset{\text{d-Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\alpha\text{-Glykoheptose}}{C_7H_{14}O_8} + \underset{\text{Lotoflavin}}{C_{15}H_{10}O_6}.$$

Desgleichen ist das Glykosid Gratiolin möglicherweise ein Maltose-Derivat (RETZLAFF, A. ph. 240, 561).

In Producten des Thierreiches ist ebenfalls Maltose nachgewiesen, z. B. im Harne bei Diabetes (LÉPINE und BOULUD, C. r. 126, 610), während des Wochenbettes (CHARRIN und BROCARD, C. r. 134, 188), und bei Erkrankungen des Pankreas (LENOBEL, C. 87, 338; ACKEREN, C. 89, 694), und nach WEDENSKI (H. 13, 122) auch in anderen Fällen, ferner, nach PHILIPS (1881), im Dünndarm-Inhalte, nach KÜLZ und VOGEL (C. 94b, 1051) in der frischen Leber, nach LÉPINE und BOULUD (C. r. 133, 138) im Hundeblute, und nach OSBORNE und ZOBEL (J. of phys. 29, 1) auch im Muskelgewebe. Verschiedene Beobachtungen sind übrigens, nach BUNGE, unsicherer Natur.

Ob Maltose wirklich einen Bestandtheil mancher Bienenhonige, oder einen solchen der sogen. Honig-Dextrine bildet (HILGER und KÜNNMANN, C. 96b, 476), und welches in diesem Falle ihre Quelle wäre, bleibt ebenfalls noch fraglich.

Entstehung. Durch ein in der Hefe enthaltenes Enzym, die Malto-Glykase, das Maltose in d-Glykose zu spalten vermag (s. unten), soll nach HILL (C. 98b, 633) unter gewissen Umständen, namentlich bei höherer Concentration, die d-Glykose theilweise auch wieder zu Maltose condensirt werden, wodurch eine biologische Synthese dieses Zuckers verwirklicht wäre (s. unten). Nach EMMERLING (B. 34, 600) entsteht jedoch nicht Maltose, sondern FISCHER's Isomaltose (s. diese); HILL bestreitet dies (B. 34, 1380; Chz. 27, 392), EMMERLING kann indessen seine Gründe nicht als ausreichende anerkennen (B. 34, 2206), und thatsächlich äussert sich HILL später (Pr. S. 19, 99) dahin, dass neben einem Zucker, der Maltose zu sein scheine, in überwiegender Menge eine andere Biose auftrete, die Revertobiose (s. diese). Wie EMMERLING nachwies (B. 34, 3810), wirkt die Malto-Glykase der Hefe auch auf eine Mischung von Amygdo-

nitril-Glykosid und d-Glykose condensirend, und ergiebt bei wochenlanger Einwirkung auf die sterilisirte Lösung bei 35° etwas Amygdalin zurück; da aber nicht bestimmt feststeht, dass dieses ein Derivat der Maltose ist, lässt sich aus dieser merkwürdigen Reaction kein Schluss bezüglich des obigen Streites ziehen.

Die Umwandlung der Stärke durch das, von PAYEN und PERSOZ (A. ch. II, 53, 73; 56, 337) erst später isolirte diastatische Enzym des Malzes, beobachteten schon 1785 IRVINE und 1815 KIRCHHOFF (SCHWEIGGER's Journal 15, 389); dass aber hierbei nicht, wie noch GUERIN-VARRY glaubte (A. ch. II, 36, 225), Traubenzucker entstehe, sondern eine besondere Zuckerart, die Maltose, stellte erst 1822 DUBRUNFAUT fest (A. ch. III, 21, 178), nachdem schon SAUSSURE (A. ch. II, 11, 379), wie es scheint, eine richtige Beobachtung über diesen Vorgang gemacht hatte; DUBRUNFAUT's sehr genaue Angaben über Entstehung, Leistungsfähigkeit, und Wirkungsweise der Diastase geriethen aber in ungerechtfertigte Vergessenheit, der sie erst durch O'SULLIVAN (B. 5, 485; 9, 949) und SCHULZE (B. 7, 1047) wieder entrissen wurden. Seither ist die Veränderung der Stärke unter dem Einflusse der Diastase (sowie auch der Säuren) von zahlreichen Forschern eingehend studirt worden, und die Gesammtheit der älteren und neueren Arbeiten über diesen Gegenstand bildet eine umfangreiche Literatur für sich; sie kann hier nur nach ihren wichtigsten einschlägigen Richtungen hin berührt werden, um so mehr, als endgültige Ergebnisse immer noch nach keiner Seite hin vorliegen.

DUBRUNFAUT beobachtete bereits, dass die Malz-Diastase auf manche Arten Stärke, z. B. die des Weizens und der Gerste, unmittelbar einwirkt, dagegen z. B. Kartoffelstärke in unverletzter Form nicht angreift, dass sie jedoch alle Stärkearten in verkleistertem Zustande bei 55 bis 60°, und binnen wenigen Minuten bei 70°, verflüssigt, und bei 40 bis 50° verzuckert. Durch Einwirkung grosser Mengen Diastase auf nicht zu concentrirte Lösungen, während langer Zeit, und bei geeigneter Temperatur (s. hierüber unten), kann eine fast vollständige Verzuckerung der Stärke erreicht, und ein Betrag von 95 bis 98 Proc. der theoretischen Maltosemenge erhalten werden, wie dies, DUBRUNFAUT's Angaben gemäss, spätere Arbeiten von CUISINIER (Chz. 11, R. 95), BROWN und HERON (A. 299, 201), BROWN und MORRIS (S. 1885, 527), EFFRONT (Mon. IV, 4, 449), MAERCKER (S. ind. 27, 341), und Anderen, bestätigten; unter günstigen Umständen

kann in verdünnten Lösungen sogar schon nach 25 bis 30 Minuten die Verzuckerung vollendet, und durch Jod keine Stärke mehr nachweisbar sein (DUBRUNFAUT; DOTT, C. 93 b, 825). In der Regel geht aber die gesammte Verzuckerung über einen Betrag von 80 Proc. Maltose nicht hinaus (DUBRUNFAUT; BROWN und MORRIS, A. 231, 125; LINTNER, Chz. 12, 912), und schon bei 66 bis 68 Proc. tritt eine bedeutende Verlangsamung, ja zuweilen ein Stillstand ein (PAYEN und PERSOZ, a. a. O.; KJELDAHL, Z. 31, 727; O'SULLIVAN, Bl. II, 32, 494; SCHIFFERER, N. Z. 29, 167); behandelt man Stärkekleister mit 20 Proc. der Stärke an lichtem Darrmalze, so wird dieser Zeitpunkt, nach LINTNER und DÜLL (Chz. 17, 1340), meist schon binnen 10 bis 20 Minuten erreicht, und wendet man Malzauszug an, dessen diastatische Kraft durch zwölfstündiges Erwärmen auf 68° stark geschwächt ist, so erhält man auch bei den verschiedensten Concentrationen des Kleisters nicht mehr als 30 Proc. Maltose der Stärke-Trockensubstanz (EFFRONT; MOHR, B. 35, 1026).

Nach GUÉRIN-VARRY (A. ch. II, 49, 248) und PAYEN (C. r. 53, 127) ist dieses Verhalten dadurch bedingt, dass die Stärke zunächst in Dextrin, und das Dextrin erst weiterhin in Maltose übergeht, dass aber die hydrolysirende Wirkung der Diastase durch Gegenwart von Maltose (infolge physikalischer oder chemischer Beeinflussung?) geschwächt, und daher schliesslich ganz gehemmt wird, sobald die Menge der Maltose eine gewisse Höhe erreicht; entfernt man die Maltose, z. B. durch Gährung, so schreitet die Verzuckerung weiter fort. MUSCULUS (J. pr. 1883, 496), KJELDAHL (D. 235, 382), und O'SULLIVAN (Bl. II, 32, 494) bestritten diese Theorie PAYEN's; nach LINDET (C. r. 108, 453) ist jedoch ihre Richtigkeit zweifellos, und erhellt besonders daraus, dass die Gährung auch durch andere, rein chemische Hülfsmittel ersetzt werden kann, z. B. durch Ausfällung der Maltose mittelst Phenylhydrazin. Als Wesen der „Schwächung“ und „Hemmung“ der Diastase liegt es nahe, nach Analogie der oben erwähnten Versuche HILL's eine condensirende Wirkung des Enzymes anzunehmen, durch die, von einer gewissen Grenze an, Maltose in der Stärke näher stehende Producte zurückverwandelt, und so ein bestimmter Gleichgewichtzustand erhalten wird; verändert man diesen, entweder durch Entfernung der Maltose, oder durch Zusetzen neuer Stärke (MORITZ und GLENDINNING, S. 1892, 689), so schreitet die Reaction weiter fort. Bestimmte Beweise für eine derartige Anschauung liegen indessen bisher nicht vor.

MUSCULUS (C. r. 54, 194) modificirte PAYEN's Ansicht dahin, dass Maltose und Dextrin nicht hinter, sondern neben einander aus Stärke entstünden, und dass das einmal vorhandene Dextrin durch Diastase nicht leicht weiter verändert werde. Die Mengenverhältnisse entsprechen aber, wie er selbst später erkannte (A. ch. V, 2, 385), der anfangs von ihm aufgestellten Umsetzungs-Gleichung nicht, auch sind sie überhaupt nicht constant, und vor allem in hohem Grade von der Temperatur abhängig; O'SULLIVAN (B. 9, 949) erhielt z. B. unterhalb 63° etwa $^2/_3$ Maltose und $^1/_3$ Dextrin, bei 64 bis 68° $^1/_3$ Maltose und $^2/_3$ Dextrin, und oberhalb 68° etwa $^1/_6$ Maltose und $^5/_6$ Dextrin, ja nach SCHIFFERER (N. Z. 29, 167), sowie DAVIS und LING (Chz. 27, 1257) entsteht bei 69 bis 70° fast gar keine Maltose mehr. Auf Grund seiner weiteren Forschungen, die besonders auch die Natur des als „Dextrin“ bezeichneten Productes betrafen, liess MUSCULUS seine erste einfache Anschauung fallen, und ersetzte sie, in Gemeinschaft mit GRUBER (C. r. 86, 1549) durch eine neue, weitgreifendere, der gemäss die Stärke successive in lösliche Stärke, Erythrodextrin, drei Arten Achroodextrin, und schliesslich in Maltose übergehen sollte; BROWN und HERON (A. 199, 201), sowie BROWN und MORRIS (N. 59, 296) nahmen statt dessen zwei Achroodextrine und sieben Erythrodextrine an, und liessen die hydrolytischen Vorgänge nur theilweise hinter einander, zum Theile aber auch gleichzeitig verlaufen. Weitere Verwickelungen veranlasste die in neuerer Zeit übrigens wieder zweifelhaft gewordene Annahme der Entstehung von Isomaltose (s. unten), die PRIOR (Z. ang. 1892, 872), SCHIFFERER (N. Z. 29, 167; C. 92 b, 1011), HIEPE (C. 94, 117), LINTNER und DÜLL (B. 26, 2533; Chz. 16, R. 15; Chz. 17, 1340 und 18, R. 257), SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 3060; 26, 2930), LINTNER (B. 27, 293), und Andere, in den verschiedensten Mengenverhältnissen, sowie neben nur einem, einigen wenigen, oder zahlreichen verschiedenen Dextrinen, und bald zugleich mit diesen, bald schon vor, und bald wieder erst nach ihnen, aus der Stärke entspringen, oder aus gewissen unter jenen Dextrinen abgespalten werden liessen.

Aus den Arbeiten der genannten und auch zahlreicher anderer Forscher, z. B. denen von GRIESSMAYER (A. 160, 46; J. pr. II, 48, 225), NAEGELI (A. 173, 218), O'SULLIVAN (Bl. II, 32, 494), BONDONNEAU (C. r. 81, 972), KJELDAHL (D. 235, 382), HERZFELD (B. 12, 2120; N. Z. 3, 150), SALOMON (J. pr. II, 28, 82), SCHULZE (J. pr. II, 28, 311), ZULKOWSKI (Z. ang. 1, 620), EFFRONT (Mon.

IV, 1, 513), Duclaux (C. 95, 918), Brown und Morris (A. 231, 72; N. 59, 296; N. 71, 72 und 123; 75, 43), Lindner (Chz. 21, 737 und 752), Petit (C. r. 124, 510; Chz. 21, 659; C. 97, 829), Ling und Baker (Chz. 21, 99; Pr. S. 18, 134), Bülow (Pf. 62, 131), Johnson (S. 1898, 490), Brown und Millar (C. 99, 674), Prior und Weigmann (Z. ang. 1900, 464), Hale (C. 1902b, 26), Hönig (C. 1902b, 668), Syniewski (A. 309, 282; Ö. 28, 875; C. 1902b, 986), u. s. f., u. s. f., ergiebt sich ein trostlos verwickeltes, durch zahlreiche Widersprüche getrübtes, und vorerst völlig unentwirrbares Bild der als Amylasen, Amyline, Amyloine, Amylodextrine, Amylocellulosen, Glykoamyline, Maltodextrine, Erythro- und Achroo-Dextrine . . . bezeichneten Zwischen- und Uebergangs-Producte. In jeder Hinsicht, sowohl was ihre Beziehungen zur Muttersubstanz, als was ihre Zahl, ihre Zusammensetzung und Moleculargrösse, ihre Eigenschaften (Drehung, Reductions- und Gährungs-Vermögen), ihr Verhalten (gegen Säuren und Enzyme), u. s. f., betrifft, herrscht gänzliche Ungewissheit, und man darf bezweifeln, dass sich diese, bevor irgend welche ganz neue Hülfsmittel zur Anwendung gelangen können, so leicht werde beseitigen lassen; fast jeder Autor nämlich, der die Ergebnisse seiner Vorgänger völlig oder grösstentheils verwirft, und die seinigen als eine richtige und voraussichtlich endgültige Lösung der Frage an ihre Stelle setzt, erfährt seitens seiner Nachfolger eine ähnliche Behandlung, so dass sich allmählich eine Unsumme unklarer und zum grossen Theile unvereinbarer Angaben angehäuft hat, die auf bloss kritischem Wege um so weniger gesichtet werden können, als einzelne Forscher ihre Ansichten über wichtige Punkte oft wiederholt änderten. So z. B. nahmen Brown und Morris (a. a. O.) zeitweise neun bis zehn Dextrine an, und ausserdem unter Umständen als Vorstufe noch die „lösliche Stärke“, — deren von Wroblewski (B. 30, 2108; Chz. 22, 375; C. 99, 191) und Syniewski (B. 30, 2415; 31, 1791) behauptete Einheitlichkeit nach Pregl (M. 22, 1048) fraglich bleibt —, zeitweise aber glaubten sie auch nur mit einem Dextrine auslangen zu können; die erstere Meinung ist die verbreitetere geblieben und wird auch jetzt noch von den meisten Forschern getheilt, die letztere hat aber ebenfalls Anhänger gefunden, u. a. Meyer und Dafert (C. 87, 989; Bot. 5, 171), Schifferer (N. Z. 29, 167), Lintner und Düll (Z. ang. 1892, 263; Chz. 16, R. 15), Fernbach (Chz. 24, 686), Pottevin (Chz. 24, R. 311), Petit (C. r. 128, 1176; 131, 453), und Ost (Chz. 19, 1504).

Als Ursachen der auf dem bezeichneten Gebiete herrschenden, aussergewöhnlichen Ungewissheit sind hauptsächlich die folgenden anzusehen: 1. Die Diastase ist, wie weiter unten noch näher zu erörtern sein wird, keine einheitliche Substanz, sondern ein Complex mehrerer verschiedener Enzyme, die sich hinsichtlich der Einflüsse von Mengenverhältnissen, Temperaturen, Berührungsdauer, u. s. f., sehr verschieden verhalten. 2. Ganz abgesehen von der sog. Stärkecellulose (NAEGELI, A. 173, 218; BROWN und HERON, A. 199, 190), die nach BRUKNER (M. 4, 889) und MEYER (Bot.-Ztg. 1886, 14 und 647) kein Bestandtheil, sondern ein Umwandlungsproduct der ursprünglichen Stärke ist, stellt auch diese selbst nicht eine einheitliche und constante Verbindung vor, sondern ein organisirtes Gemenge einer wechselnden Zahl chemischer Individuen (DAFERT, L. V. 1886, 259; BOURQUELOT, C. r. 104, 177 und 106, 177), die schon in Folge ihrer verschiedenen physikalischen Beschaffenheit den Einwirkungen der Enzyme auch verschiedenen Widerstand entgegensetzen (POTTEVIN, C. 99b, 644 und 864; MITTELMEIER, C. 95b, 163). 3. Allem Anscheine nach enthält das Molecül der Stärke Bindungen verschiedener Art, und zwar vielleicht in asymmetrischer Vertheilung, so dass, je nachdem die schwächeren oder stärkeren, gleichzeitig oder hinter einander, gelöst werden, auch sehr verschiedene Spaltungsproducte entstehen (SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 23, 3060 und 26, 2930; MOHR, B. 35, 1026); nach SYNIEWSKI (C. 1902b, 984) kommen hierbei namentlich Carbinol- und Carbonyl-Bindungen in Betracht. 4. Auch die nämlichen Bindungen zeigen gegenüber den verschiedenen, in der Diastase vorhandenen Enzymen ungleiche Resistenz, so dass sogar an verschiedenen Stellen einer gegebenen wässerigen Lösung die Umwandlung der Stärke ungleich weit vorgeschritten sein kann (POTTEVIN, Bl. B. 15, 151; Mon. 1900, 116). Nicht selten unterliegt auch verkleisterte Stärke, namentlich wenn ihre Lösungen längere Zeit bei niedriger Temperatur oder in Gegenwart von Säure (schon im Mengenverhältnisse von 1:10000) stehen bleiben, gewissen Veränderungen, in Folge deren sie zu einem grösseren Theile (bis 30 Proc.) durch kalten Malzextract oder Diastase unangreifbar wird; der betreffende Rückstand vermischt sich dann mit den Producten, die der Rest bei der Umwandlung liefert (MAQUENNE, C. r. 137, 88 und 797). Vermuthlich beruhen die erwähnten Veränderungen auf einer Rückbildung und Ausfällung unlöslicher Stärke, wie sie nach WOLFF und FERNBACH (C. r. 137, 718) auch die Amylo-

Coagulase bewirkt, ein in Früchten, Samen, Blättern, u. s. f. ganz allgemein verbreitetes, die Amylo-Maltose und Amylo-Glykase begleitendes Enzym. 5. Die Eigenschaften der Umwandlungsproducte sind, bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer von ihnen, oft in hohem Grade veränderlich, und es erklären sich so viele abweichende Angaben über ihre physikalischen Constanten, ihre Moleculargrösse (PETIT, Chz. 21, 659; LING und BAKER, Chz. 21, 99; BRUNI und PAPPADÁ, Z. Ph. 38, 502), und ihre Zusammensetzung; nach OST (Chz. 21, 613) enthalten ferner alle Dextrine gebundenes Wasser, und sie können daher z. B. als $C_{12}H_{22}O_{11}$, d. h. als Maltose oder deren Isomere erscheinen, wenn sie thatsächlich der Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$ entsprechen, wie das beim Achroodextrin IV von PRIOR und WEIGMANN (Z. ang. 1900, 464), und bei der „Metamaltose" von MITTELMEIER (C. 95b, 163) der Fall zu sein scheint. Weitere Differenzen treten unter Umständen auf, wenn die Dextrine in Gegenwart von Diastase, oder nur unzureichend von dieser getrennt, untersucht werden; so z. B. vergährt Hefe bei Vorhandensein von Diastase viele Dextrine, die weder Hefe noch Diastase allein zu verändern vermögen (MORRIS, Chz. 25, 602).

Das charakteristische Enzym des Malzes, die Diastase, lässt sich nach ZULKOWSKI (W. 77, 647), SCHULZE und FAULENBACH (B. 16, 2322; F. 23, 247), und SCHÖNE (B. 26, 3017) durch Behandlung von Malz (oder besser von gemahlenem Trockenmalze) mit Glycerin darstellen, nach LINTNER (J. pr. II, 34, 378) durch Ausziehen von Grünmalz mit Wasser, wiederholtes Fällen und Entwässern mit starkem Alkohol und Aether, und Trocknen im Vacuum, und nach OSBORNE (Am. 17, 587), LINTNER (Chz. 26, R. 177), und WROBLEWSKI (B. 30, 2289; H. 24, 173) durch Fällen mit Ammonium- und Magnesiumsulfat, und Dialyse unter Alkoholzusatz. Wie indessen OSBORNE und CAMPBELL bemerkten (Am. 18, 536), wird durch oft wiederholte Dialysen zwar die Reinheit der Substanz erhöht, ihre Wirkungsfähigkeit aber herabgesetzt, vielleicht weil gewisse Mengen Aschenbestandtheile, Salze, oder Eiweissstoffe zu deren Entfaltung unentbehrlich sind; längere Berührungen mit grossen Mengen Alkohol bedingen ferner bedeutende, bis 70 Proc. betragende Ausbeuteverluste (SEYFFERT, Chz. 22, R. 147), die nicht lediglich der schon von BOURQUELOT und DASTRE (C. r. 121, 899) erwähnten Löslichkeit der Diastase (und auch der meisten anderen Enzyme) in nicht zu starkem Alkohol zuzuschreiben sind, und schwächen ebenfalls das diasta-

tische Vermögen. EFFRONT empfiehlt daher, diese Methoden ganz zu verlassen, und das Malz lediglich acht Stunden mit lauem Wasser auszuziehen, das höchstens 35 bis 40° C. haben soll, da bei 60° die Ausbeute schon um die Hälfte sinkt (Mon. IV, 9, 541). Die Lösung kann man nach LINTNER (C. 1902b, 288) durch Ausfrieren concentriren, fractionirt mit Ammoniumsulfat fällen, dialysiren, und im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten; das so erhaltene Präparat ist fast doppelt so wirksam als ein unter Anwendung von Alkohol dargestelltes.

Auch die sorgfältigst bereitete Diastase ist indessen weder nachweislich rein noch wirklich einheitlich, wie z. B. OSBORNE glaubte (B. 31, 255), sie enthält vielmehr nach WROBLEWSKI (B. 30, 2289; 31, 1127) noch erhebliche Mengen Fremdstoffe, darunter ein Araban und vermuthlich auch Proteïnkörper.

Die als „rein" angesehene und unter dieser Bezeichnung auch käufliche Diastase, die Jahre lang haltbar ist und wirksam bleibt (SCHÖNE, a. a. O.), bildet ein weisses, kreidiges Pulver, giebt mit Wasser eine klare, klebrige, stark schäumende Lösung, ist unlöslich in Alkohol und Aether, zeigt nach BÉCHAMP (Bl. III, 9, 511) optische Activität (?), besitzt, entgegen HILDEBRANDT (B. 25, R. 339), keinerlei toxische Eigenschaften (FERMI und PERNOSSI, C. 94, 965), färbt sich mit Jod, wirkt nicht reducirend (WROBLEWSKI, B. 30, 2289), wird leicht durch Gerbsäure, durch Kaliumquecksilberjodid, und nach LINDET (Bl. Ass. 20, 1225) auch durch Quecksilbersulfat, nicht aber durch Quecksilberchlorid und durch Bleiacetat gefällt (DUBRUNFAUT, D. 187, 491; WROBLEWSKI, B. 31, 1130; SEYFFERT, Chz. 22, R. 147), und ergiebt nach SCHÖNBEIN (J. pr. I, 89, 334) und LINTNER (J. pr. II, 34, 378) mit alkoholischer, etwas Hydroperoxyd enthaltender Guajaklösung auch noch in grösster Verdünnung sofortige intensive Blaufärbung; nach PAWLEWSKI (B. 30, 1313) und RACIBORSKI (Chz. 22, R. 161) ist es aber fraglich, ob diese Reaction der eigentlichen Diastase selbst zukomme, oder einer der ihr anhaftenden Beimengungen, und nach CHODAT und BACH (B. 35, 3943) beruht sie zweifellos auf der Gegenwart einer besonderen Peroxydase. Die Zerlegung von Hydroperoxyd, die man früher als ein Charakteristicum der Diastase ansah, steht mit deren specifischen Eigenschaften in gar keinem Zusammenhange (JACOBSON, H. 16, 340), und wird auch von Enzymen bewirkt, die Guajaklösung nicht bläuen, z. B. von der Hämase des Blutes (SENTER, Z. Ph. 44, 276). WROBLEWSKI fand die Diastase nicht, oder doch nur bei Zusatz von viel Säure

coagulirbar (B. 31, 1130), nach anderen Autoren gerinnt sie aber beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen, und da diese auch durch unglasirte Thonplatten nicht filtrirt werden können, schrieb man ihr, solchen Eigenschaften gemäss, die Natur eines Albuminates zu (LOEW, Pf. 27, 206; BROWN und HERON, A. 199, 201; BOURQUELOT, C. r. 97, 1000; CAZENEUVE, Bl. 42, 89); da indessen die Angaben über ihr Verhalten gegen Pepsin-Salzsäure und Trypsin, sowie bei der Biuret-, der Xanthoproteïn-, und der MILLON-schen Reaction nicht übereinstimmen, so sind auch die Ansichten über die Classe der Eiweisskörper, der sie einzureihen wäre, auseinandergehend und ungeklärt (HIRSCHFELD, Pf. 39, 10; HÜFNER, J. pr. II, 5, 372; DETMER, Bot.-Ztg. 41, 604; LINTNER, a. a. O.; LJUBAVIN, B. 26, R. 386; WROBLEWSKI, B. 31, 1131); sicherlich irrthümlich ist aber die Anschauung von BERNHEIM (C. 89, 49 und 261) und REICHLER (B. 22, 44), dass sie ein näheres Derivat des Klebers sei (LINTNER und ECKHARDT, B. 23, R. 210).

Was die Art der eigentlichen Wirkung der Diastase betrifft, so kann auf das gelegentlich der Beschreibung des Invertins Gesagte verwiesen werden. LOEW (J. pr. II, 37, 101), sowie JAGER (C. 90 b, 247) denken auch hier an die vorzüglich durch Aldehydgruppen vermittelte Uebertragung von Schwingungszuständen, die nach JAGER sogar ohne directe Berührung zwische Diastase und Stärkelösung erfolgen soll. Der Verlauf der Umwandlung der Stärke durch Diastase ist, wie schon KJELDAHL's neuerdings durch PRIOR (Z. ang. 1902, 455) bestätigte Untersuchungen wahrscheinlich machten, kein einfacher, und folgt nicht dem reinen Gesetze der Massenwirkung (DUCLAUX, C. 98, 899), vielmehr nach BROWN und GLENDINNING (Chz. 26, 231; Pr. S. 18, 41) vermuthlich eher dem HENRI'schen, das dieser Forscher für die Einwirkung des Invertins auf Saccharose aufstellte (s. oben); handelt es sich nicht um reine Diastase, sondern um Diastase-haltige Materialien, wie Malz, Malzextract, u. dergl., so kann die sogen. „diastasische Kraft“ und die Art ihrer Wirksamkeit überhaupt nur ganz empirisch, d. h. nach bestimmten conventionellen Methoden, ermittelt werden (LING, C. 1902 b, 1020). Im Verlaufe der Umwandlung der Stärke wird stets Wärme frei; bei der Verzuckerung von LINTNER's löslicher Stärke durch Malzdiastase beträgt z. B. die Wärmetönung nach BROWN und PICKERING (C. 97 b, 160) + 2,6 cal.

Schon DUBRUNFAUT bezweifelte, dass die Diastase einheitlicher Natur sei, und zwar nahm sowohl er (C. r. 66, 274) als

auch CUISINIER (S. ind. 23, 325) an, sie enthalte mindestens zwei Enzyme, ein verflüssigendes und ein verzuckerndes; das erste sollte am besten bei 70 bis 75°, und bei 70° fast momentan wirken, bei 80° C. getödtet werden, und bis 200000 Theile Stärke in Dextrin überführen, während für das zweite ein Temperatur-Optimum von 40 bis 48°, eine Tödtungstemperatur von 55°, und als Leistungsgrenze die Verzuckerung von 20000 Theilen Dextrin (nicht Stärke direct) angegeben wurde. Die Richtigkeit dieser Zahlenangaben ist vielfach bestritten worden, dass aber eine Verzuckerungsgrenze wirklich besteht, ergiebt sich aus den Arbeiten von PAYEN und PERSOZ (a. a. O.), SCHULZE und MAERCKER (C. 74, 649), KJELDAHL (Z. 31, 727), BOURQUELOT (C. r. 104, 576), MORITZ und GLENDINNING (S. 1892, 689), und FERNBACH (Chz. 24, 686); nach OSBORNE (Am. 17, 587) führt ein Theil seiner Diastase bei 20° binnen einer Stunde 2000 Theile löslicher Stärke in Maltose, und zugleich noch weitere Stärke in Dextrine über, und von WROBLEWSKI's Diastaselösung verzuckert schon ein Tropfen binnen zwei bis drei Minuten bis 0,1 g löslicher Stärke (B. 31, 1131). Das Vorhandensein mehrerer Enzyme kann nach den Untersuchungen von NYCANDER (C. 88, 221), WYSMANN (Chz. 14, R. 68), JALOWETZ (Chz. 18, R. 39), LOEW (J. pr. II, 37, 104), BROWN und MORRIS (N. 61, 201), JENTYS (C. 93b, 890), LINTNER (a. a. O.), PETIT (C. r. 126, 1218; 131, 453), SEYFFERT (Chz. 22, R. 291), WENDER (Chz. 26, 1222; 27, 571), und Anderen, ebenfalls nicht mehr bezweifelt werden; vermuthlich sind deren mindestens vier anzunehmen, ein verflüssigendes, eine Cytase, eine Amylo-Maltase, und eine Malto-Glykase, nach POTTEVIN dürften aber ausserdem noch mindestens je eine Amylo-Dextrinase und eine Dextrino-Maltase vorhanden sein, die aus Stärke Dextrine und aus diesen Maltose bilden (Bl. B. 15, 151; C. r. 126, 1218), und unter Umständen auch noch eine Amylo-Glykase. Das Zusammenwirken verschiedener Enzyme, die in sehr wechselnden Mengenverhältnissen neben einander vorkommen können, würde es auch erklären, dass sich die Diastasen der mehr oder weniger lange und stark gedarrten Malzsorten, die Diastasen der verschiedenen Getreidearten, sowie auch die der nämlichen Getreideart unter verschiedenen Vegetations- und Entwickelungs-Bedingungen, keineswegs gegen alle Stärkearten gleich verhalten, vielmehr bald ein vorwiegend verflüssigendes, bald ein vorwiegend verzuckerndes Vermögen zeigen, u. s. f. (DUBRUNFAUT, a. a. O.; MORAWSKI und GLÄSER, Chz. 13, R. 58; SZILÁGYI, Chz. 15, 349;

MORAWSKI und STINGL, M. 7, 182; LINTNER, C. 89b, 845 und J. pr. II, 41, 91; LING und DAVIS, C. 1902b, 1223; POTTEVIN, a. a. O.), auch die einen Stärkesorten gar nicht unmittelbar angreifen (GRÜSS, Chz. 20, R. 38), andere schwierig und nur unter bestimmten Umständen, z. B. bei schwach saurer Reaction (BARANETZKY; A. MEYER, 1895), noch andere aber sofort und mit grösster Leichtigkeit. So z. B. verzuckert Malz-Diastase reine Weizen-, Gersten- und Reis-Stärke direct, Kartoffelstärke aber nur in verkleistertem Zustande (DUBRUNFAUT, a. a. O.; O'SULLIVAN, a. a. O.; KJELDAHL, Z. 31, 727; LING, N. 88, 168), und verzuckert, nach BARANETZKY, mit steigender Leichtigkeit die Stärke von Buchweizen, Weizen, Bohnen, Eicheln, Kastanien, Kartoffeln, und Reis, nach STONE (C. 97, 583) die von Mais, Weizen, und Kartoffeln, nach SIGMOND (C. 97b, 614) die von Reis, Mais, Roggen, Weizen, und Kartoffeln, u. s. f. Die Temperatur für die Verkleisterung und Verflüssigung dieser fünf Stärkesorten fand SIGMOND 72 und 83°, 68 und 70°, 55 und 60°, 62 und 65°, 72 und 60°, und erhielt unter sonst gleichen Umständen eine Verzuckerung von 25,3, 63,5, 91,3, 94,2, und 93,1 Proc. Diese Befunde haben indessen nur relativen Werth, und weichen von denen anderer Forscher, z. B. LINTNER's (C. 90, 500 und 887) erheblich ab, was nicht Wunder nehmen kann, wenn man die mangelnde Einheitlichkeit der Stärkesorten bedenkt, die auch bei verschiedenen Arten der nämlichen Pflanze, z. B. der Kartoffel, in überraschendem Maasse hervortritt (BÜCHELER, Chz. 23, R. 10).

Da die Trennung der verschiedenen in der Diastase vorhandenen Enzyme bisher nicht gelungen ist, so kann offenbar von einer Reindarstellung der Diastase gar nicht die Rede sein (SEYFFERT, Chz. 22, R. 291; PETIT, Mon. II, 13, 14 und C. r. 131, 453), und dieser Umstand macht auch die bedeutenden Differenzen erklärlich, die sich bei der Analyse möglichst gereinigter Präparate ergaben; nachstehende Zahlen (s. Tabelle auf S. 1453) fanden 1. ZULKOWSKI (W. 77, 647); 2. KRAUCH (L. V. 23, 77); 3. SZILÁGYI (Chz. 15, 349); 4. LINTNER (J. pr. II, 34, 378); 5. JEGOROW (B. 26, R. 386); 6. OSBORNE (Am. 17, 587): Die stark abweichenden Zahlen OSBORNE's sind nach Ansicht dieses Forschers auf die besondere Reinheit seines Präparates zurückzuführen; den hohen Gehalt an Stickstoff fanden auch WROBLEWSKI (B. 31, 1130) und SEYFFERT (Chz. 22, R. 147) bestätigt, die 16,53 und 16,70 Proc. angaben. Der Phosphorgehalt

	1	2	3	4	5	6
C	47,57	45,68	46,80	44,33	40,24	52,50
H	6,49	6,90	7,44	6,38	6,78	6,72
N	5,14	4,57	9,98	8,92	4,70	16,10
S	} 37,64	36,77	34,64	34,46	{ 0,70	1,90
O					{ 41,53	22,12
P	—	—	—	1,12	1,45	—
Asche	3,16	6,08	1,14	4,79	4,60	0,66

soll nach JEGOROW (Chz. 19, 507) durch Dialyse vollständig entfernbar, und daher für die Zusammensetzung der Diastase angeblich nicht von Belang sein.

Was die im Obigen schon wiederholt gestreifte Frage der Temperatur-Grenzen anbelangt, so lassen sich allgemeingültige Angaben nicht erwarten, nicht nur weil sowohl Stärkearten als Diastasen der Einheit ermangeln, sondern auch weil der Einfluss der Temperatur in hohem Maasse von den Versuchsbedingungen abhängt, z. B. von der Reinheit, Darstellung, und Vorbehandlung der Diastase, von der Concentration und Reaction der Lösung, von der Menge und Art anwesender Fremdstoffe, von der Berührungsdauer, u. s. f. (PUGLIESE, Chz. 22, R. 21). Normale Malz-Diastase ist nach KRABBE schon bei —3°, nach MÜLLER-THURGAU und SCHWARZER (J. pr. II, 1, 218) bei 0°, sowie zwischen 0° und 5° wirksam, und nach LINTNER (J. pr. II, 36, 481) bei 15 bis 20° lebhaft wirksam; als Temperatur-Optimum gaben DUBRUNFAUT (C. r. 66, 274) und CUISINIER (S. ind. 23, 325) 40 bis 48° an, BROWN und HERON (a. a. O.) 45°, PETIT (Bl. III, 15, 132) 47°, BASWITZ, LINTNER, und SZILÁGYI (a. a. O.) 50°, WOOD (Am. 16, 313) 54°, BÜCHELER (Chz. 23, R. 10) 57 bis 59°, und KJEHLDAHL (a. a. O.) 54 bis 63°; nach EFFRONT (Bl. III, 4, 627) liegt es aber, wenn man gleichzeitige Milch- und Buttersäure-Gährung nicht durch solche höhere Wärmegrade, sondern durch geeignete chemische Zusätze ausschliesst (s. unten), schon bei 30 bis 35°, und die Wirkung geht bei 40° um 3 bis 10 Proc., bei 45° um 10 bis 20 Proc., bei 50° um 20 bis 35 Proc., und bei 60° um 30 bis 50 Proc. zurück (Mon. IV, 9, 541). Erwärmt man reine Diastase-Lösungen auf 60 bis 65°, so tritt alsbald eine Veränderung und Schwächung des Enzymes ein, und bei 75 bis 76° wird es nach MAYER sowie nach BROWN und HERON (A. 199, 165) getödtet. OSBORNE fand (a. a. O.) für die nach seiner

Vorschrift gereinigte Diastase die betreffenden Temperaturen sogar schon bei 50 bezw. 56°; in stärkehaltigen Lösungen arbeitende Diastase verträgt hingegen höhere Wärme (MAYER; DELBRÜCK und PETZOLD, Ö. 16, 422; BIERNATZKI, Biol. 28, 49; LINTNER, C. 92 b, 532 und J. pr. II, 36, 481), und die Gegenwart der Stärke, ihrer Umwandlungsproducte, aber auch mancher Salze, scheint in gewissem Sinne schützend zu wirken (BIERNATZKI, C. 92 b, 41; BUCHNER, C. 93 b, 544). Offenbar sind aber die verschiedenen in der Diastase enthaltenen Enzyme auch der Temperatur gegenüber von sehr wechselnder Widerstandsfähigkeit, so z. B. wird das Verflüssigungs-Vermögen der Diastase selbst durch längeres Erwärmen neutraler Lösungen kaum vermindert (EFFRONT, a. a. O.); nach BÜCHELER (a. a. O.) liegt sein Optimum bei 72 bis 77,5°, und POTTEVIN (C. r. 126, 1218) sowie SYNIEWSKI (C. 1902 b, 984) fanden, dass selbst 15 bis 20 Minuten auf 79 bis 80° erwärmter und dadurch der verzuckernden Wirkung völlig beraubter Malzauszug immer noch sehr kräftige Verflüssigung einleitet, ja Stärke noch fast quantitativ in Dextrine umzusetzen vermag. Erwärmt man gelöste Diastase 15 bis 30 Minuten auf 68 bis 70°, so bleibt ihr Verzuckerungs-Vermögen zum Theile noch erhalten, jedoch hat sie insofern eine dauernde Veränderung erlitten, als das Product der Verzuckerung keine oder fast keine Maltose mehr enthält, sondern ausschliesslich oder ganz vorwiegend nur Glykose, und zwar bis 12 Proc. der Stärke; es ist also bei dieser Temperatur wesentlich nur die Amylo-Glykase erhalten geblieben (DAVIS und LING, Chz. 27, 1257). Vollständig trockene Diastase kann, ohne Schaden zu nehmen, nach MAYER und nach KRAUCH (L. V. 23, 77) auf 120 bis 125°, nach SALKOWSKI (C. 81, 374) und nach HUEPPE (C. 81, 746) sogar auf 158 bis 160° erhitzt werden, und bleibt in trockenem Zustande Monate, ja Jahre lang haltbar (FERMI und PERNOSSI, C. 94, 965; SCHÖNE B. 26, 3017); ebenso vermag sie auch sehr tiefe Temperaturen ohne Schaden zu ertragen, sie erweist sich z. B. nach fast einstündigem Abkühlen auf —191° unverändert wirksam (POZERSKI, C. r. Biol. 52, 714).

Gegen Licht ist die Diastase, entgegen GREEN (C. 95 b, 571; A. a. 23, 337), nicht empfindlich (EMMERLING, B. 34, 3810); Zusätze fluorescirender Substanzen üben aber nach TAPPEINER (B. 36, 3035) noch bei einem Verhältnisse von 1:400000 die nämliche verzögernde Wirkung aus wie beim Invertin (s. oben).

Höherer Druck, bis fünf Atm., beeinflusst die Thätigkeit der Diastase nicht (MAYER); dagegen üben Zusätze zahlreicher

Substanzen merkliche Wirkungen aus, die jedoch zumeist mit den Versuchsbedingungen sehr veränderlich sind (EFFRONT, a. a. O.; GRÜSS, C. 96, 47; LOEW, Chz. 24, 1137; FERNBACH, Chz. 24, R. 34), z. B. mit den Mengenverhältnissen, den Concentrationen, den Temperaturen, und der Reaction der Lösungen, mit letzterer um so mehr, als oft bereits die Stärkearten selbst, je nach ihrer Herkunft und Zubereitung mehr oder weniger sauer oder alkalisch reagiren (SOXHLET, Z. 31, 561; DUGGAN, Am. 7, 306). Minimale Säuremengen fördern die Thätigkeit der Diastase (KJEHLDAHL, Z. 31, 727; DETMER, H. 7, 1; DUGGAN, a. a. O.; KRAWKOW, Z. Ph. 4, 484), während nur unbedeutend grössere sie schon hindern, z. B. 0,15 Proc. Citronensäure, Weinsäure, oder Essigsäure (MAYER), 0,10 Proc. Salicylsäure (MROTSCHOWSKY, C. 90, 882; WEBER, C. 92, 901), und schon 0,01 Proc. Milchsäure oder Buttersäure (DELBRÜCK, C. 92, 636; EBSTEIN und SCHULZE, C. 94, 177). Durch Zusätze von 0,007 bis 0,029 Proc. der Lösung an Salzsäure oder Schwefelsäure, sowie von 0,015 bis 0,020 Proc. an 20 procentiger Flusssäure, an Fluorammonium, oder Fluornatrium, wird die Milch- und Buttersäuregährung unmöglich gemacht, und daher die Wirkung der Diastase in ausserordentlicher Weise unterstützt (EFFRONT, B. 19, R. 154; Mon. IV, 4, 449; Bl. III, 5, 149 und 734); in ähnlicher Weise bewähren sich auch minimale Mengen von schwefliger Säure oder Sulfiten, während grössere ausserordentlich schädlich sind (HEINZELMANN, C. 90, 851). Ohne Einfluss auf Diastase sind nach MAYER und nach CRISPO (C. 97 b, 500) Borsäure und Blausäure, ferner Schwefelwasserstoff nach FERMI und PERNOSSI (a. a. O.), nicht aber nach SEYFFERT (Chz. 22, R. 147), sowie Kohlensäure (BASWITZ, B. 11, 1443 und 12, 1827; EBSTEIN und SCHULZE, C. 94, 177; SCHIERBECK, C. 94 b, 248); kommen jedoch auf grosse Mengen Stärke nur geringe von Diastase zur Einwirkung, so erweist sich Kohlensäure entschieden fördernd (DETMER, L. J. 10, 579; MÜLLER-THURGAU, L. J. 14, 805; MOHR, B. 35, 1024), aber auch nur bei ganz geringen Zusätzen, während grössere Schädigung bedingen. Bis zu gewissem Grade schützt übrigens die Anwesenheit von Pepton oder Eiweiss die Diastase vor der Einwirkung der Säuren (LANDWEHR, B. 19, R. 846; KRAWKOW, a. a. O.), auch wird letztere durch die gleichzeitige Gegenwart von Neutralsalzen in einer der Dissociations-Theorie entsprechenden Weise herabgemindert, und durch Aufsuchung der Umstände, unter denen verschiedene Säuren (bei sonst gleichen Verhältnissen) die nämliche Verzögerung der

diastatischen Hydrolyse veranlassen, kann man eine Reihe von Affinitäts-Coëfficienten ermitteln, die völlig mit den auf anderen Wegen gefundenen übereinstimmen (DUGGAN, N. 54, 68; WOOD, Am. 16, 313).

Stets, und schon in minimalster Menge, sind Alkalien schädlich (NASSE, Pf. 11, 138; LINTNER, J. pr. II, 36, 481; DETMER, H. 7, 1; DUGGAN, Am. 7, 306), ebenso sämmtliche alkalisch reagirenden Salze, z. B. Borax (MEYER; WEBER, C. 92, 901) und Bleiessig (SEYFFERT, a. a. O.), ja schon alkalisch reagirendes Brunnenwasser (TERRAT, J. ph. VI, 6, 494). Kleine Mengen der Chloride, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Vanadate, und Alaune der Alkalien und Erdalkalien begünstigen die Thätigkeit der Diastase oft in hohem Grade (EBSTEIN und SCHULZE, a. a. O.; LINTNER, a. a. O.; EFFRONT, C. r. 115, 1324; GRÜSS, Chz. 19, R. 71); es stören sie hingegen Chlorcalcium und in minderem Grade Chlorbaryum (DUCLAUX), grössere Zusätze der genannten Sulfate, Phosphate, und Alaune, vor allem aber die Sulfate, Nitrate, und Chloride der Schwermetalle; Silbernitrat oder Sublimat machen sie nach BOKORNY (Chz. 24, 1113) schon bei einem Verhältnisse von 1:10000, nach MROTSCHOWSKY (C. 90, 882) sogar bei einem solchen von 1:200000 völlig zu nichte.

Von organischen Stoffen wirken Eiweiss, Asparagin (für sich und in Verbindung mit kleinen Mengen Kohlensäure oder Milchsäure), und merkwürdiger Weise auch Pikrinsäure fördernd (EFFRONT, a. a. O.; MOHR, B. 35, 1024). In auffälliger Weise tritt dies namentlich bei höherer Temperatur hervor; bezeichnet man die diastatische Kraft bei 18° mit 100, so findet man sie bei 53 bis 55° auf Zusatz von 0,1 Proc. Asparagin 1000, von 0,002 Proc. Milchsäure 500, und in einer Atmosphäre von Kohlensäure 450 (MOHR, C. 1902, 154). Alkohol, Aether, Chloral, Chloroform, Jodmethyl, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Phenol, Thymol, Terpene, ätherische Oele, Strychnin und Morphin, erweisen sich bei geringen Zusätzen vollkommen indifferent (WASSILIEFF, H. 6, 112; DETMER, L. J. 1881, 5 und H. 7, 1; BOUCHARDAT, A. ch. III, 14, 61; MÜNTZ, C. r. 80, 1250; FERMI und PERNOSSI, a. a. O.; LINZ, Chz. 21, R. 193). Formaldehyd wird bei 0,005 Proc. Zusatz noch ertragen (WOUSSEN, Bl. Ass. 13, 157), wirkt aber bei 0,01 Proc. schon äusserst schädlich (LOEW, J. pr. II, 37, 104; POTTEVIN, Bl. B. 8, 252; BOKORNY, Chz. 24, 1113 und 26, 701). Des hemmenden Einflusses, der der Maltose zugeschrieben wird, ist bereits weiter oben gedacht worden; KJELDAHL sowie BARANETZKI

konnten ihn weder bei dieser noch beim Traubenzucker nachweisen.

Durch Invertin und Trypsin wird die Wirkung der Diastase nicht geschwächt, durch Pepsin, wenn überhaupt, jedenfalls nur in sehr geringem Maasse (WROBLEWSKI, C. 1902, 272).

Im Pflanzenreiche sind der Diastase verwandte oder ähnliche Enzyme jedenfalls ausserordentlich weit, ja vermuthlich ganz allgemein verbreitet, in vielen Fällen aber, namentlich bei höheren Pflanzen, in Form von Zymogenen, da häufig die frischen wässerigen Extracte keine Wirksamkeit zeigen, sondern diese erst nach längerem Stehen oder bei schwachem Ansäuern erlangen. Maltose allein sollen aus Stärke die Enzyme der ungekeimten Getreidearten, besonders der Gerste und des Weizens, ergeben (DUBRUNFAUT; MÈGE-MOURIÈS, C. r. 37, 775; DÜNNENBERGER, C. 88, 667; LINTNER, C. 89, 77 und Z. ang. 1, 715). Maltose neben Dextrinen und Traubenzucker sollen u. a. liefern, und zwar oft erst rasch bis zu 25 Proc., und dann allmählich bis zu 70 Proc.: die Enzyme von Hafer, Roggen, Mais, und Reis (PAYEN und PERSOZ, A. ch. III, 56, 337 und 60, 441; VAN LAER, Bl. B. 7, 138 und 143; EFFRONT, C. r. 120, 1281), die der Kartoffel und Rübe (PAYEN und PERSOZ, a. a. O.; GONNERMANN, Pf. 82, 291; STOKLASA und CZERNY, B. 36, 622), die der Samen vieler Mono- und Dicotyledonen (BARANETZKY; GREEN), sowie die der Erbsen (STOKLASA, a. a. O.), der Sojabohne (STINGL und MORAWSKI, M. 7, 182), des arabischen Gummis (BÉCHAMP, Chz. 17, 134), und zahlreicher Triebe, Blüthen, Knospen und Laubblätter (BRASSE, C. r. 100, 454; BROWN und MORRIS, S. 53, 604; KRAUCH, L. V. 23, 77; A. MEYER). Des weiteren sind diastatische Enzyme nachgewiesen: in einigen Flechten (KOSMANN, Bl. II, 27, 81), in vielen höheren Pilzen (BOURQUELOT; GAYON und DUBOURG, A. a. 1887, 419), in einigen Arten Mucor, z. B. M. alternans und circinelloïdes (MUSCULUS und GRUBER, H. 2, 181; GAYON und DUBOURG, a. a. O.), in Monilia sitophila (WENT, Chz. 26, R. 53), in Penicillium glaucum (HEBEBRAND, C. 93, 223), Aspergillus niger (BOURQUELOT, a. a. O.; FERNBACH, Bl. B. 8, 248), und Aspergillus oryzae (BÜSGEN, Chz. 9, 1891; COHN, Ö. 20, 332; KELLNER, MORI und NAGAOKA, H. 14, 297; CALMETTE, Chz. 16, R. 336), endlich in Bacillus orthobutylicus (GRIMBERT, J. ph. V, 29, 281), Granulobacter butylicum und saccharobutylicum (BEYERINCK, C. 93b, 690), und in verschiedenen anderen Bacterien (VIGNAL, C. r. 105, 311; GOSIO, C. 91b, 253; JAKSCH, H. 12, 116; FERMI)

und Vibrionen-Arten (Bitter, C. 87, 69; Marcano, C. r. 95, 856). Nur wenige dieser Diastasen sind näher untersucht und bezüglich ihrer Eigenschaften und Wirksamkeit unter einander verglichen, was auch zur Zeit noch grosse Schwierigkeiten bietet (Barth, Z. ang. 1901, 368). Die sog. Taka-Diastase aus Aspergillus oryzae stellte z. B. Takamine als gelbliches, amorphes, nicht hygroskopisches Pulver dar, das sich leicht in Wasser löst, durch Alkohol gefällt wird, und binnen zehn Minuten bis 100 Theile Stärke verzuckert, und noch viel mehr verflüssigt (C. 98, 994); nach Wroblewski (B. 31, 1130) ist aber auch diese Diastase bisher nicht annäherd rein gewonnen, sondern enthält stets viel Araban und andere Fremdstoffe. Stone und Wright fanden, dass sie Kartoffel-, Weizen-, Mais-, und Rêis-Stärke mit Leichtigkeit verzuckert, und zwar anfangs weit rascher, später aber viel langsamer als Malz-Diastase (C. 97, 853; 98b, 896); die Wärmetönung für 1 g Stärke beträgt hierbei etwa + 1,2 cal. (Brown und Pickering, C. 97b, 169).

In ähnlicher Weise wie durch Diastase wird Stärke, und zwar nach Hammarsten und Brasse (C. r. 100, 454) auch rohe, nach Bourquelot (C. r. 104, 71) aber nur verkleisterte, durch Ptyalin verzuckert, das schon 1819 von Leuchs, und später von Berzelius, Mialhe (C. r. 20, 954), und Schwann (P. I, 38, 359) beobachtete Enzym des Speichels; in den verschiedenen Speicheldrüsen, die es in sehr wechselnden und ungleichen Mengen absondern, und zwar am reichlichsten bei den Pflanzenfressern (Grützner, Pf. 12, 285), scheint es ursprünglich nicht als solches, sondern in Gestalt einer Art Vorstufe (eines Zymogenes) enthalten zu sein (Latimer und Warren, C. 94b, 248), kann aber aus den zerkleinerten Drüsen mit Glycerin ausgezogen, und durch Fällen mit Alkohol bis zu einem gewissen Grade (und nicht ohne beträchtliche Verluste) gereinigt werden. Es gleicht dann der Diastase, mit der Pugliese es sogar identificiren wollte (Pf. 69, 115), und bildet ein weisses Pulver, das sich leicht in Wasser, merklich aber auch (ebenso wie viele andere Enzyme) in Alkohol löst (Seegen, Chz. 26, 1018), trocken sehr haltbar ist und auf 110° erhitzt werden kann, ohne an Wirksamkeit zu verlieren (Mayer; Fermi und Pernossi, a. a. O.), keinerlei toxische Eigenschaften besitzt, beim Erhitzen seiner Lösung coagulirt, und sich in wässeriger Lösung nicht durch unglasirte Thonplatten filtriren lässt (Biernatzki, C. 90b, 42; Bourquelot, C. r. 97, 1000), durch Pergamentpapier aber dialysirbar ist (Cole, Bioch. 2, 120). Das

Temperatur-Optimum liegt nach KÜHNE bei 35°, nach PASCHUTIN bei 38 bis 41°, nach LENBERG (B. 10, 76) bei 40°, nach CHITTENDEN und MARTIN (C. 85, 203) bei 40 bis 45°, nach MAYER und KJELDAHL bei 46°; bei 67° in verdünnter, und bei 73 bis 75° in concentrirter Lösung wird das reine Ptyalin getödtet (PASCHUTIN; BIERNATZKI, a. a. O.), doch verträgt das thätige Ptyalin höhere Temperaturen (BIERNATZKI, Biol. 28, 49). Auf Stärkekleister wirkt das Ptyalin bei 40° fast momentan ein, so dass, schon nach einmaligem Schütteln von 10 ccm einprocentiger Stärkelösung mit 1 ccm Ptyalinlösung, durch Jod keine Stärke mehr nachgewiesen werden kann (SALKOWSKI); auch beim Kauen von Stärke geht diese fast augenblicklich zu 80 bis 100 Proc. in Zucker über (MÜLLER, C. 1901, 637), und bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verzuckerung von 1 g Stärke in 2- bis 8 procentiger Lösung durch 1 bezw. 5 ccm menschlichen Mundspeichel binnen 15 bezw. 6 Stunden ebenfalls eine vollständige (HAMBURGER, Pf. 60, 453; C. 95, 1181); verflüssigt sind 2 g Stärke als Kleister durch 1 ccm Speichel schon binnen 30 Secunden, und in Form fein gepulverter Kartoffelstärke bereits binnen wenigen Minuten (HAMMARSTEN). Da das Ptyalin ebensowenig wie die Diastase einheitlicher Natur ist, sondern ein wechselndes Gemenge mehrerer Enzyme darstellt, u. a. eines verflüssigenden, einer Amylo-Maltase, einer Amylo-Glykase, u. s. f. (NYCANDER, C. 88, 221; BOURQUELOT, C. r. 104, 71; HAMBURGER, a. a. O.; CLEMM, Pf. 89, 517), so setzt es auch die Stärke nicht in einheitlichem Sinne um, vielmehr ist das Product der Einwirkung bald fast reine Maltose, bald Maltose nebst mehr oder weniger d-Glykose und vielleicht auch Isomaltose (NASSE, Pf. 14, 473; CHITTENDEN und GRISWOLD, Am. 3, 305; MUSCULUS und MERING, H. 2, 403; HAMBURGER, a. a. O.). Bei 40° werden mit steigender Leichtigkeit Reis-, Weizen-, Mais-, Arrowroot-, und Kartoffel-Stärke verzuckert (LENBERG, B. 10, 76), nach HAMMARSTEN aber (B. 16, 1988) Kartoffel-, Erbsen-, Weizen-, Gersten-, Hafer-, Roggen- und Mais-Stärke, und nach STONE (C. 97, 853) Reis-, Weizen-, Mais- und Kartoffel-Stärke; vermuthlich leisten auch hier die verschiedenen Stärkesorten, je nach ihrer Beschaffenheit, den Enzymen verschiedenen Widerstand. Die Gesetze, nach denen die Umwandlung der Stärke stattfindet, scheinen sehr verwickelt zu sein; nach KÜLZ und VOGEL (Biol. 31, 108) entsteht desto mehr Zucker, je grösser der Ueberschuss an Ptyalin und je länger die Berührungszeit ist, während sich nach BILLFELD (Biol. 41, 350) die in einem gegebenen Zeitraume gebildete

Menge Zucker als fast unabhängig von jener des Enzymes und von der Concentration der Stärkelösung, im allgemeinen aber als der Menge der angewandten Stärke proportional erweist; Rückschlüsse aus der Menge entstandenen Zuckers auf die des wirksamen Enzyms sind jedenfalls unstatthaft (MASZEWSKI, H. 31, 58). Minimale Zusätze von Säuren (unter 0,002-normal) fördern die Wirkung des Ptyalins merklich (KÜBEL, Pf. 76, 276); höchst empfindlich ist dieses aber gegen nur etwas grössere Mengen (schon unter 0,01 Proc.) freier Säuren, und zwar auch schwächerer, z. B. Kohlensäure, und organischer, z. B. Salicylsäure (MAYER; CHITTENDEN und ELY, Am. 1882, 107 und 1883, 329; HAMMARSTEN, a. a. O.; JOHN, B. 25, R. 340; SCHIERBECK, C. 93, 745; GRIFFITHS, N. 53, 28; WEBER, C. 92, 901); die Gegenwart kleiner Mengen Pepton oder Eiweiss wirkt aber auch hier bis zu gewissem Grade schützend. Borsäure wird in relativ grösserer Menge ertragen (CRIPPS, C. 97b, 500); ganz specifische Schädiger des Ptyalins sind hingegen nach MALY und EMICH (M. 4, 89), sowie nach CHITTENDEN und CUMMINS (Am. 7, 36), die Gallensäuren. Ausserordentlich nachtheilig erweisen sich die Alkalien und alle alkalisch reagirenden Salze, z. B. Borax (CHITTENDEN und SMITH, N. 53, 109 und 137; JOHN, a. a. O.), ferner die Chloride, Fluoride, Nitrate und Sulfate der Alkalien, sobald deren Mengen 0,025 bis 0,030 Proc. übersteigen (PFEIFFER, C. 85, 26; STICKER, C. 89, 600; WEBER, a. a. O.; HEHNER, C. 1902b, 301), ganz besonders aber die Uransalze, z. B. schon 0,0001 Proc. Uranylnitrat (CHITTENDEN und SMITH, a. a. O.). Bei ganz minimalen Zusätzen bewähren sich aber auch die Halogenderivate der Alkalien, besonders des Kaliums, als fördernd (KÜBEL, Pf. 76, 276), und ebenso gewisse Vanadin-Verbindungen (LUZZATO, Bioch. 2, 87), doch fand COLE (a. a. O.) ihr Verhalten in hohem Grade von ihrem Dissociationszustande abhängig. Fast unempfindlich ist Ptyalin gegen Toluol, und wenig empfindlich gegen Thymol (PUGLIESE, Pf. 69, 115).

Dem Ptyalin analog verhält sich das 1844 von VALENTIN entdeckte, zuerst von BOUCHARDAT und SANDRAS (C. r. 20, 1085) näher erforschte Pankreatin, das aber bisher auch nicht in reinem Zustande bekannt ist; nach BROWN und HERON (A. 204, 228) führt es die Stärke, am besten bei 30 bis 45°, in Dextrin und Maltose, und weiterhin in Traubenzucker über, wobei die Wärmetönung für 1 g Stärke + 1,8 cal. beträgt (BROWN und PICKERING, C. 97b, 169). Gegen die verschiedenen Stärkearten verhält es sich ähnlich wie das Ptyalin (STONE, C. 97, 853), auch ist es, so

wie dieses, keineswegs einheitlicher Natur, und liefert daher, je nach den Versuchsbedingungen, mit wechselnder Geschwindigkeit sehr verschiedene Mengen von Maltose und d-Glykose (HAMBURGER, a. a. O.). Minimale Zusätze von Säuren ($^1/_{1600}$- bis $^1/_{800}$-normal) fördern seine Wirksamkeit, ebenso solche von Alkalichloriden (bis $^1/_8$-normal), während grössere Mengen Säuren und Salze, sowie schon Spuren Alkalien sehr schädlich sind (GRÜTZNER und WACHSMANN, Pf. 91, 195); Aether und Thymol erweisen sich als schwach, Chloroform und Alkohol als stark hindernd; für letzteren konnte dies SEEGEN jedoch nicht für alle Fälle bestätigen (Chz. 26, 1018).

Dem Pankreatin ähnliche, noch weniger bekannte Enzyme sind u. a. enthalten: in den Absonderungen der menschlichen und thierischen Magenschleimhaut (EWALD und BOAS, B. 19, R. 483; ZEEHUISSEN, B. 22, R. 63; FRIEDENTHAL, C. 99b, 1030), der Darmschleimhaut (PAVY, S. 35, 145; GRÜNERT, C. 91b, 638; HAMBURGER, a. a. O.), und der Dünndarmschleimhaut (BASTIANELLI, C. 90b, 588; GUMILEWSKI, Pf. 39, 564; RÖHMANN, Pf. 41, 424; BROWN und HERON, a. a. O.), im Darmsafte der THIRY'schen Fistel (BASTIANELLI, a. a. O.), in der Leber (CL. BERNARD; SEEGEN, Pf. 14, 593; SALKOWSKI, Pf. 56, 551; PAVY, a. a. O.), in der Galle (WITTICH, Pf. 6, 181), in der Niere (WITTICH, a. a. O.; BATTESTI, Bioch 1, 676), im normalen Harne (HOFFMANN, Pf. 41, 148), in der Frauenmilch (BÉCHAMP, C. r. 96, 1508), im Blutserum sowie in der Lymphe (CL. BERNARD; BIAL, Pf. 53, 157 und 54, 72; RÖHMANN, B. 25, 3564; HAMRURGER, a. a. O.), in den Nebennieren des Schafes (CROFTAN, Pf. 90, 285), im Darmsafte der Echinodermen (COHNHEIM, H. 33, 9), und in vielen anderen normalen und pathologischen Flüssigkeiten, sowie in Extracten aus fast allen möglichen Theilen der verschiedensten höheren und niederen Thiere (HOPPE-SEYLER, Pf. 14, 397; JOUSSET, C. r. 82, 97 und 461; FISCHER und NIEBEL, C. 95, 499; KOBERT, Bioch. 2, 37). Viele dieser Enzyme erzeugen aber Maltose nur vorübergehend, z. B. im Anfangsstadium ihrer Wirksamkeit, und führen sie weiterhin mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit in d-Glykose über.

Bei der Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Säuren wird als Endproduct Traubenzucker erhalten, und der Entdecker dieser Umwandlung, KIRCHHOFF (Schweigger's Journal 4, 108), sowie auch VOGEL (Schweigger's Journal 5, 80), und später BIOT und PERSOZ (Mém. 13, 437), betrachteten sie einfach als Addition eines Molecüles Wasser gemäss der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$, und liessen dieses Wasser entweder unmittelbar an

die Stärke, oder an das zunächst aus dieser entstandene Dextrin antreten. Die Ansicht von BIOT und PERSOZ blieb allgemein in Geltung, bis MUSCULUS (C. r. 50, 785) die Theorie aufstellte, die Stärke zerfalle gleichzeitig in Dextrin und Glykose, und ersteres sei nicht mehr fähig, sich weiter umzusetzen; die von ihm vorausgesetzten constanten Mengenverhältnisse treffen jedoch in Wirklichkeit nicht zu, da die Stärke, die Concentration, und die Einwirkungsdauer der Säure von maassgebendem Einflusse ist, und ebenso wenig erweisen sich die Dextrine als durch Säuren unveränderlich (PAYEN, C. r. 53, 1217 und A. ch. IV, 4, 286 und 7, 382; PHILIPP, F. 6, 471; SCHWARZER, J. pr. II, 1, 212; SALOMON, J. p. II, 29, 43). Nach DUBRUNFAUT (A. ch. IV, 21, 178) liefern auch die Säuren zunächst nicht Dextrin und Traubenzucker, sondern Dextrin und Maltose, doch ist diese Angabe immer noch strittig; ihre Richtigkeit bestätigten MUSCULUS und GRUBER (H. 2, 182; C. r. 86, 1549), MUSCULUS und MERING (H. 2, 408), und MUSCULUS (J. pr. II, 28, 496), während FLOURENS (C. r. 110, 1204) und SALOMON (J. pr. II, 29, 43; N. Z. 11, 147) keine Maltose aufzufinden vermochten, was nach LINTNER (Z. ang. 1892, 329) und EFFRONT (Mon. IV, 1, 513) daher rühren sollte, dass diese nur vorübergehend auftritt, und sich rasch weiter in Traubenzucker verwandelt; da aber nach SIEBEN (Z. 34, 837), VOGEL (Chz. 19, 408), WEBER und MACPHERSON (Am. 17, 312), sowie nach ROLFE und HADDOCK (Am. 25, 1015), die im Grossen mittelst Säure hergestellten Stärkesyrupe 15 bis 20 Proc., ja 22 bis 48 Proc. Maltose aufweisen sollen, so scheint es offenbar doch Umstände zu geben, die eine dauernde Erhaltung dieser Zuckerart ermöglichen. Einerseits ist aber das Vorhandensein der Maltose im Stärkesyrupe nicht von allen diesen Forschern völlig einwandsfrei bewiesen, und andererseits gelang es weder OST (Chz. 19, 1502), noch LINTNER (Chz. 21, 752), LINTNER und DÜLL (B. 28, 1522), sowie DIERSSEN (Z. ang. 1903, 122), Stärke mittelst verdünnter Mineralsäuren oder Oxalsäure nur bis zur Stufe der Maltose zu hydrolysiren. ROLFE und DEFREN wieder (Am. 18, 869) führen gerade unter den Einwirkungsproducten dieser Säure, sowie der Essigsäure, auch Maltose auf; es sind also weitere Untersuchungen durchaus erforderlich.

Die Gesetze, nach denen die Umwandlung der Stärke stattfindet, scheinen nach ROLFE und DEFREN (Am. 18, 869) die nämlichen zu sein, die für die Hydrolyse des Rohrzuckers und der Glykoside durch Säuren gelten, doch sind die Beobachtungen

namentlich oberhalb 90° sehr schwierig, und in Folge der unvermeidlichen Zersetzungen, Färbungen, und Reversionsvorgänge sehr unsicher. Bestimmte Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften und dem Reductionsvermögen der mehr oder minder weit umgewandelten Lösungen glauben die genannten Forscher, sowie ROLFE und GEROMANOS (Am. 25, 1003) ebenfalls aufgefunden zu haben.

Ueber Natur und Beschaffenheit der Zwischenproducte jener Umwandlung der sog. Säure-Dextrine herrscht nicht mehr Klarheit, als über jene der durch Diastase gebildeten, um so mehr, als sie theils Producte der Hydrolyse, theils solche der Reversion zu sein scheinen (LINTNER, a. a. O.; EFFRONT, a. a. O.). Das Auftreten einer grösseren Reihe dextrinartiger Zwischenproducte ist nach SALOMON (a. a. O.) nicht wahrscheinlich, und FLOURENS (C. r. 110, 1204), sowie ULLIK (C. r. 92, 433) nehmen sogar nur ein einziges Dextrin an, identisch mit jenem Amylodextrin von α_D = etwa + 200°, das beim Erwärmen von Stärke mit Salicylsäure, oder mit Essigsäure, ja, wie es scheint, schon mit Wasser unter Druck entsteht (SCHULZE, J. pr. II, 28, 311; BAUDRY und DELTOUR, Chz. 17, R. 42; OST, Chz. 19, 1502 und 1505); die widersprechende Angabe SOXHLET's (Ö. 13, 439; C. 84, 408) über die Existenz einer Reihe langsam vergährender, durch Pankreatin nicht verzuckerbarer, und daher von den „diastatischen" vollständig verschiedener „Säure-Dextrine", soll sich dahin erledigen, dass die von diesem Forscher untersuchten Dextrine wesentlich Rückbildungsproducte waren (LINTNER, a. a. O.). MUSCULUS (C. r. 75, 857; Bl. II, 22, 26; J. pr. II, 28, 496), MUSCULUS und MEYER (H. 5, 412), sowie JOHNSON (C. 98, 1292) halten jedoch am Vorhandensein mehrerer Dextrine fest, die annähernd gleich stark reduciren, aber ein verschiedenes Verhalten gegen Diastase, und ein verschiedenes Rotations- und Diffusionsvermögen zeigen sollen; namentlich wird angegeben, dass einige von ihnen durch Diastase gar nicht angreifbar seien (OST, Chz. 19, 1507), andere nur sehr allmählich (KJELDAHL), noch andere aber sehr leicht, und bei wiederholter Zugabe grösserer Mengen Diastase auch sehr rasch und vollständig (BROWN und HERON, A. 199, 224). Nach LINTNER und DÜLL (B. 28, 1522) verläuft der Abbau der Stärke durch Säuren im Wesentlichen ebenso wie, gemäss ihrer Theorie, der durch Diastase, nur dass im ersteren Falle keine Maltose, im letzteren kein Traubenzucker gebildet wird; in der Zahl und Beschaffenheit der Zwischenproducte (der Dextrine) machen sich

jedoch Unterschiede geltend, die deren Identität fraglich erscheinen lassen, wenngleich zuzugeben ist, dass sie möglicher Weise nur auf der Bildung von Reversions-Dextrinen beruhen (Chz. 21, 737). SCHEIBLER und MITTELMEIER behaupten (B. 23, 3060; 26, 2930), dass, wie die Diastase, so auch die Säuren, zunächst nur ein Gemenge verschiedener Dextrine erzeugten, deren leicht hydrolysirbare rasch weiter zu Isomaltose und Maltose abgebaut würden, während die übrigen der Verzuckerung mehr oder weniger Widerstand entgegensetzten; nach ihrer Ansicht dürfte der Isomaltose, als Vorstufe der Maltose und des Traubenzuckers, sowie vielleicht als Rückbildungsproduct, eine grössere Bedeutung zukommen, und es scheint z. B. nicht unmöglich, dass der als Maltose angesprochene Bestandtheil der Stärkesyrupe (s. oben) ganz oder zum Theil Isomaltose gewesen sei. Neuerdings hat sich jedoch die der Isomaltose zugeschriebene Rolle in jeder Hinsicht wieder zu einer fragwürdigeren gestaltet, wie bei der Besprechung dieser Zuckerart näher erörtert werden wird.

Wie aus Stärke, so kann auch aus fast allen Dextrinen und aus Isomaltose(?) Maltose gewonnen werden, und zwar sowohl durch Diastase, als auch durch die Enzyme mehrerer Hefenarten, z. B. Saccharomyces pastorianus und S. ellipsoideus, nicht aber S. cerevisiae (LINTNER, Chz. 16, R. 15; LINTNER und DÜLL, Z. ang. 1892, 263; SCHIFFERER, N. Z. 29, 167; BROWN und MORRIS, A. 231, 73; MORITZ, C. 91b, 324). Maltose entsteht ferner (in wechselnden Mengen neben Traubenzucker und Isomaltose?) aus dem Glykogen der Leber und der Muskeln, unter dem schon von CL. BERNARD wahrgenommenen Einflusse der Diastase (MUSCULUS und MERING, H. 2, 413; 4, 93), des Ptyalins (NASSE, Pf. 14, 473; KÜLZ, Pf. 24, 81; KÜLZ und VOGEL, Biol. 31, 108; SCHIERBECK, C. 93, 745), des Pankreatins (KÜLZ und VOGEL, a. a. O.; MUSCULUS und MERING, a. a. O.; BÉCHAMP, C. r. 92, 142), eines im Muskelgewebe enthaltenen Enzymes (OSBORNE und ZOBEL, J. of phys. 29, 1), des Enzymes der Hundeleber und des Rinderblutes (BORCHARDT, Pf. 100, 259), und verschiedener anderer thierischer Enzyme (FISCHER und NIEBEL, C. 95, 499). Ptyalin und Pankreatin, die (wie auch andere Enzyme) nicht ganz unlöslich in Alkohol sind, lösen sich auch etwas in alkoholischer Glykogenlösung, und verzuckern in dieser das Glykogen mit einer Intensität, die bei 47 Proc. Alkoholgehalt der in rein wässeriger Lösung noch kaum nachsteht, bei 66 Proc. aber für Ptyalin schon um 50 Proc., und für Pankreatin um 8 Proc. hinter dieser zurückbleibt (SEEGEN,

Chz. 26, 1018). Zweifelhaft ist der Uebergang des Glykogens zu Maltose in der todtenstarren Leber, sowie unter dem Einflusse verdünnter Säuren (MUSCULUS und MEYER, a. a. O.; B. 12, 700); durch Erwärmen mit verdünnter Oxalsäure unter Druck erhielt wenigstens CREMER (Biol. 31, 181) allein Isomaltose (?).

Darstellung. Zur Darstellung der Maltose rührt man nach HERZFELD (N. Z. 3, 150; A. 220, 200) 500 g Stärke mit 500 g Wasser von 30° an, fügt langsam vier Liter kochendes Wasser bei, kühlt den Kleister auf 60° ab, und setzt hierauf den Malzauszug zu, den man durch Digeriren von 100 g Darrmalz mit 500 g Wasser bei 30 bis 40° bereitet. Nach zweistündiger Einwirkung, während derer die Temperatur genau auf 60° zu erhalten ist, filtrirt man, concentrirt das Filtrat auf $^3/_4$ Liter, und setzt so viel 87 procentigen Alkohol zu, dass der Alkoholgehalt der ganzen Lösung 60 bis 70 Proc. beträgt; nach 24 stündigem Stehen in einem verschlossenen Gefässe giesst man sie vom ausgeschiedenen syrupösen Dextrine ab, entfernt den Alkohol durch Destillation, dampft zum dünnen Syrup ein, und kocht diesen unter Rückflusskühlung wiederholt mit einem Liter 87- bis 90 procentigem Alkohol aus, wobei nur die Maltose gelöst wird. Die erkaltete Lösung lässt man 24 Stunden in einem geschlossenen Gefässe stehen, wobei sich unreines Product abscheidet, filtrirt dann von diesem ab, concentrirt zum Syrup, und lässt den restlichen Alkohol bei 20 bis 25° langsam verdunsten; man erhält so Maltose in weissen Warzen, oder als feines krystallinisches Pulver, das man aus 85 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Rührt man in den Syrup einige fertige Maltosekrystalle ein, und lässt ihn in dünner Schicht, z. B. auf flachen Porcellantellern stehen, so ist bei öfterem Umrühren schon nach acht Tagen die ganze Masse fest; man reibt sie dann mit Methylalkohol zu einem dünnen Brei an, presst diesen ab, und krystallisirt den Rückstand so oft aus starkem Methylalkohol um, bis die wässerige Lösung des Zuckers völlig farblos erscheint.

Nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 276) reibt man 2 kg Stärke mit neun Litern Wasser kalt an, verkleistert im Wasserbade, und setzt, sobald die Temperatur auf 60 bis 65° gesunken ist, den bei 40° bereiteten Auszug von 120 bis 140 g lufttrockenem Malze zu; das Gemenge bleibt eine Stunde bei 60° stehen, wird dann zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt, und in flachen Schalen zum Syrup verdunstet. Man kocht mehrmals den ganzen Syrup mit 90 procentigem, und zuletzt einen Theil mit absolutem Alkohol aus, und

verdampft den letzteren Auszug zum dünnen Syrup, worauf sich bald unreine Maltose krystallinisch ausscheidet. Die Auszüge mit 90 procentigem Alkohol werden stark eingekocht, und nach dem Erkalten wird die vorher erhaltene Maltose in sie eingerührt; nach drei bis fünf Tagen ist die Lösung zu einem steifen Brei erstarrt, den man mit Methylalkohol anreibt, wiederholt mit Methylalkohol wäscht, und abpresst. — Hat man einen Schüttelapparat zur Verfügung, so kann man, nach HERZFELD, schon durch einstündiges Schütteln der mit etwas fester Maltose versetzten syrupdicken Lösung eine reichliche Abscheidung von Krystallen erzielen.

Zur weiteren Reinigung löst man je 100 g trocken gepresster Maltose in 30 ccm heissem Wasser, erhitzt mit 260 ccm 90 procentigem Alkohol zum Kochen, und filtrirt, oder man löst je 100 g solcher Maltose in 24 ccm siedendem Wasser, setzt 600 ccm Methylalkohol zu, kocht auf, filtrirt, und lässt erkalten. Die auf diese Weise von SOXHLET erhaltenen schönen und gut ausgebildeten Krystalle sind jedoch nach LOOMIS nur sehr schwer und unter grossem Zeitaufwande darzustellen (Z. Ph. 37, 413).

Nach CUISINIER (S. ind. 29, 102) vertheilt man 50 g reinste, neutral reagirende Stärke in 200 ccm Wasser von 40°, giesst unter Umrühren und in continuirlichem Strahle 700 ccm siedendes Wasser hinzu, und kühlt den Kleister, der völlig gleichmässig, knotenfrei, durchscheinend, und nicht opalisirend sein muss, sogleich auf 50° ab. Man setzt nunmehr 50 ccm einer frischen, klaren Infusion zu, die durch mässiges Abpressen besten, vier Tage mit vier Theilen Wasser eingequellten Grünmalzes zwischen doppelter Leinwand erhalten, und durch Filtrirpapier filtrirt wurde; die ohnehin sehr rasch eintretende Verflüssigung beschleunigt man durch Umschütteln, füllt nach einigen Minuten zu einem Liter auf, giebt 1 g Chloroform zu, und lässt nun bei 50° stehen, bis das specifische Gewicht der Lösung auf eingetretene vollständige Verzuckerung deutet. Die von einem feinen Niederschlage sorgfältig abfiltrirte Flüssigkeit wird siedend mit reiner Blutkohle behandelt, und im Vacuum zum Syrup eingedickt, in den man einige Krystalle fester Maltose einrührt; die ganze Masse erhärtet sehr rasch, und wird durch Abpressen und Umkrystallisiren völlig gereinigt.

Um Maltose von Resten Traubenzucker zu befreien, benützt man nach HILL (Proc. S. 17, 45) die Vergährung des letzteren durch Sacch. Marxianus, der Maltose nicht angreift (s. unten):

man lässt eine zehnprocentige Lösung des Zuckers in sterilisirtem Würzewasser längere Zeit bei 25 bis 29° in durch Baumwollpfröpfen verschlossenen Flaschen gähren, erhitzt eine Minute auf 100°, filtrirt durch einen porösen Trichter, setzt $^1/_3$ Volum Alkohol zu, dickt im Vacuum bei 60° in einem Kohlensäure-Strome zum Syrupe ein, und reinigt dann durch weitere Krystallisation, wie oben beschrieben. Unbedingt zuverlässig scheint das Verfahren jedoch nicht zu sein (Hill, B. 34, 1383).

2. Physikalische Eigenschaften.

Die Maltose hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, die auch ihre Moleculargrösse richtig ausdrückt (Brown und Morris, N. 57, 196; Ekstrand und Mauzelius, Chz. 13, R. 217; Eykman, Z. Ph. 2, 966). Das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ krystallisirt in weissen Warzen oder feinen, weissen Nadeln, die aus sehr spitz zulaufenden Prismen bestehen, und etwas süsser wie Milchzucker schmecken; aus 90procentigem Alkohol erhielt es Ulrich (Chz. 19, 1523) in sehr schönen durchsichtigen Prismen, die, rasch erhitzt, bei 100° schmelzen. Das Krystallwasser wird im Exsiccator wochenlang festgehalten, und im gewöhnlichen Vacuum erst bei 100 bis 105°, und auch nur schwierig abgegeben; an der Luft entweicht es erst bei 100 bis 110°, jedoch schon unter beginnender Zersetzung und Bräunung des Zuckers (Ost, B. 24, 1634; Stingl und Morawski, M. 7, 188; Millar, C. 94b, 116), und beim andauernden, z. B. sechswöchentlichen Stehen der Substanz über Schwefelsäure zwar ohne Zersetzung, aber nicht vollständig (Ulrich, a. a. O.; Brown, Morris und Millar, N. 75, 43). Im Vacuum der Wasserstrahl-Luftpumpe erfolgt die Entwässerung nach Ost (Chz. 21, 613) selbst im trockenen Wasserstoffstrome immer noch langsam und unvollkommen, völlig gelingt sie aber, wenn man das Exsiccator-trockene Hydrat sechs Stunden im vollen Vacuum der Quecksilber-Luftpumpe (unter 0,01 mm Druck) auf höchstens 95° erhitzt; bei mehr als 95, und besonders bei 100°, hat der Zucker, wie sein vermindertes Drehungsvermögen beweist, schon eine, wenngleich äusserlich nicht kenntliche Veränderung erlitten. Weniger empfindlich fand Schulze (Chz. 26, 7) das Maltose-Hydrat, denn er vermochte es schon im trockenen Luft- oder Wasserstoffstrome bei 100° ohne jede Zersetzung zu entwässern. Das Maltose-Anhydrid hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist glasig, amorph, und so hygroskopisch wie Chlor-

calcium; nach LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT erhält man durch Erwärmen des Hydrates im Vacuum auf 105°, in einer Platinschale auf 130 bis 135°, oder durch Behandeln mit absolutem Alkohol, stets nur diese eine Form des Anhydrides, das bei völliger Reinheit stets die nämliche normale Drehung zeigt (s. unten), und beim Liegen an der Luft wieder in das Hydrat übergeht (C. 94b, 740).

In Wasser, Weingeist, Alkohol, und Methylalkohol ist das Maltose-Hydrat leicht löslich, in hochprocentigem Alkohol jedoch schwerer wie der Traubenzucker (in heissem Alkohol von 95 Proc. z. B. zu nur 5 Proc.); gross ist die Löslichkeit in wässerigen und alkoholischen Dextrin-haltigen Syrupen aller Art (OST, Chz. 19, 1502). Mit Salzsäure bei —20° gesättigter Methylalkohol löst ziemlich rasch 6,25, und allmählich bis 12,5 g Maltose auf 100 ccm, und 28 Proc. Salzsäure enthaltender 3,33 g auf 100 ccm (FOERG, M. 24, 357).

Das specifische Gewicht des Hydrates beträgt nach CUISINIER (S. ind. 29, 102) 1,61, nach OST aber nur 1,50 (Chz. 19, 1727). Für wässerige Lösungen von 1,8277, 3,6554, 5,4831, und 7,3108 Proc. Maltosegehalt fand CUISINIER die Dichten 1,0069, 1,0140, 1,0212, und 1,0285, und die Dichte der bei 15,5° gesättigten Lösung, die in 100 ccm 6,0655 g wasserfreie Maltose enthält, beträgt nach BROWN und HERON 1,01992 (A. 199, 201). SALOMON (J. pr. II, 28, 82) giebt für wässerige Lösungen von 1 bis 40 g Maltose-Anhydrid zu 100 ccm folgende specifische Gewichte (bei $t = 17{,}5^0$) an:

Gramme	Spec. Gew.	Gramme	Spec. Gew.	Gramme	Spec. Gew.
1	1,003 93	7	1,027 33	25	1,096 50
2	1,007 85	8	1,031 22	30	1,115 50
3	1,011 77	9	1,035 15	35	1,134 40
4	1,015 68	10	1,039 00	40	1,153 20
5	1,019 53	15	1,058 27		
6	1,023 40	20	1,077 40		

Die Dichten-Curven von BROWN, MORRIS und MILLAR sind nach OST (Chz. 21, 613) wie für Trauben- und Fruchtzucker, so auch für Maltose nur ganz ungefähr zutreffend; OST selbst bestimmte (für $t = 20^0$) folgende Dichten (Chz. 19, 1728):

g in 100 ccm Lösung	g in 100 g Lösung	Spec. Gew.	g in 100 ccm Lösung	g in 100 g Lösung	Spec. Gew.
1,78	1,77	1,005	12,10	12,72	1,045
3,07	3,05	1,010	13,39	13,30	1,050
4,36	4,31	1,015	14,68	13,89	1,055
5,65	5,54	1,020	15,97	15,05	1,060
6,94	6,75	1,025	17,26	16,20	1,065
8,23	7,95	1,030	18,55	17,34	1,070
9,52	9,15	1,035	19,84	18,46	1,075
10,81	10,35	1,040	21,13	19,57	1,080

Die Gefrierpunkts-Erniedrigung giebt für alle Maltoselösungen, auch für die verdünntesten mit 0,005 140 bis 0,042 694 Molen im Liter Lösung, die normale Zahl 1,84 bis 1,87 (WILDERMANN, Chz. 21, 522; Z. Ph. 25, 701). Bezeichnet man mit m und m' die Anzahl Molen auf 1000 g Lösung und Wasser, mit Δ die Depression des Gefrierpunktes, mit P die auf 1000 g Wasser der Lösung vorhandenen Gramme Substanz, und mit $\frac{\Delta}{m}$ und $\frac{\Delta}{m'}$ die Moleculardepression und deren corrigirten Werth, so hat man nach LOOMIS (Z. Ph. 37, 407):

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0,01	0,0193	1,93	3,431	0,0100	1,86
0,02	0,0378	1,89	6,879	0,0201	1,88
0,03	0,0560	1,87	10,350	0,0302	1,85
0,05	0,0946	1,89	17,316	0,0506	1,87
0,10	0,1919	1,919	35,004	0,1023	1,876
0,20	0,3946	1,973	71,548	0,2091	1,887

$\frac{\Delta}{m'}$ ist also etwas variabel, und nimmt mit steigender Concentration ziemlich gleichmässig von 1,86 bis 1,887 zu.

Die innere Reibung fand SIGMOND für Lösungen von Maltose kleiner als für die entsprechenden von Rohrzucker (Z. Ph. 27, 386); das Diffusions-Vermögen ist ausserordentlich gross (CUISINIER, S. ind. 23, 325).

Maltose besitzt ein grosses Lösungsvermögen für zahlreiche anorganische und organische Verbindungen; 100 g Maltoselösung von 10, 20, 30, 40, 50 Proc. nehmen bei 15°C. 363,63,

185,40, 119,90, 78,35, 46,17 g Aceton auf, bei 25° C. 348,09, 181,17, 115,99, 74,73, 42,95, und bei 35° C. 342,03, 176,86, 112,37, 70,53, 39,82 g (KRUG, C. 90b, 159).

Die Verbrennungswärme des Maltose-Hydrates beträgt bei constantem Volum 3721,8 cal. für 1 g, und 1339,8 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 1339,8 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 616,2 Cal.; für Maltose-Anhydrid fanden STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) die betreffenden Zahlen 3949,3, 1350,7, 1350,7 und 536,3. Aeltere von RECHENBERG (J. pr. 22, 1) ermittelte Werthe sind ungenau. Die Lösungswärme für 1 g-Mol. Maltose-Hydrat bestimmten BROWN und PICKERING (S. 71, 756) zu —3654 cal., die für 1 g zu —10,15 cal. Mit der Aufnahme des Krystallwassers seitens des Anhydrides ist eine Wärmetönung von +10,9 Cal. verbunden (STOHMANN und LANGBEIN, a. a. O.).

Ueber das specifische Drehungsvermögen liegen folgende Angaben vor:

$\alpha_j = +156,1^0$ (YOSHIDA, N. 43, 29).
$\alpha_j = +155,3^0$ (O'SULLIVAN, C. 97, 744).
$\alpha_j = +154,0^0$ (O'SULLIVAN, Bl. II, 32, 493).
$\alpha_j = +153,1^0$ (BROWN und HERON, A. 199, 201).
$\alpha_D = +151,0^0$ (SCHIFFERER, N. Z. 29, 167).
$\alpha_D = +150,4^0$ (BROWN und HERON, a. a. O.).
$\alpha_D = +150,0^0$ (MUSCULUS und GRUBER, C. r. 86, 1549).
$\alpha_D = +150,0^0$ (SUNDWIK, H. 5, 427).
$\alpha_D = +149,8^0$ (DUBRUNFAUT, A. ch. III, 21, 178).
$\alpha_D = +149,5^0$ (SCHULZE, B. 7, 1049).
$\alpha_D = +149,5^0$ (MUSCULUS, H. 2, 182).
$\alpha_D = +148,4^0$ (KÜLZ, B. 14, 365).
$\alpha_D = +140,6^0$ (HERZFELD, A. 220, 212).
$\alpha_D = +139,3^0$ (MEISSL und SOXHLET, J. pr. II, 21, 276).
$\alpha_D = +139,2^0$ (GRÜNHUT, F. 36, 168).
$\alpha_D = +139,0^0$ (ULRICH, Chz. 19, 1527).
$\alpha_D = +138,9^0$ (STEINER, N. 43, 54).
$\alpha_D = +138,2^0$ (YOSHIDA, a. a. O.).
$\alpha_D = +138,1^0$ (LANDOLT, B. 21, 196).
$\alpha_D = +138,0^0$ (BROWN und PICKERING, S. 71, 756).
$\alpha_D = +137,93^0$ (BROWN, MORRIS und MILLAR, a. a. O.).
$\alpha_D = +137,6^0$ (KJELDAHL, N. Z. 37, 23).
$\alpha_D = +137,4^0$ (OST, Chz. 19, 1727).

$\alpha_D = +136{,}99^0$ (Herzfeld, Z. 45, 234).
$\alpha_D = +136{,}90^0$ (Hammerschmidt, Z. 40, 939).
$\alpha_D = +136{,}4^0$ (Effront, Mon. 1887, 513).

Die erheblichen Differenzen dieser Werthe dürften, abgesehen von der Schwierigkeit vollständiger Reinigung bezw. Entwässerung der Präparate, hauptsächlich darin begründet sein, dass die Rotation von der Concentration, und in viel merklicherem Grade von der Temperatur beeinflusst wird. Bezeichnet man mit p die gelösten Gewichtsprocente wasserfreier Maltose, und mit t die Temperatur, so ist nach Meissl (J. pr. II, 25, 114), für $p = 5$ bis 35, und $t = 15$ bis 35^0, $\alpha_D = 140{,}375 - 0{,}01837\,p - 0{,}095\,t$; setzt man $p = 100$, so ergiebt sich demnach für Maltose-Anhydrid bei $17{,}5^0$ $\alpha_D = +136{,}9^0$, und für je 10^0 Temperaturzunahme sinkt α_D um etwa $1{,}5^0$, so dass $\alpha_D^{20} = +137{,}2^0$ ist. Ost fand $\alpha_D^{15,5} = +137{,}36^0$ und $\alpha_D^{20} = +137{,}04$ (Chz. 21, 613), und zwar constant für $c = 2$ bis 21 (Chz. 19, 1727); auch der Werth $\alpha_D^{15,5} = +137{,}93^0$ von Brown, Morris und Millar gilt constant für $c = 2$ bis 20 (a. a. O.).

An einer wässerigen Lösung von 11,290 g zu 100 g beobachtete Herzfeld (B. 28, 441; Z. 45, 254) für $d_4^{20} = 1{,}044$, und für Auerlicht bei Chromat-Auslöschung, die Drehung $\alpha_D^{20} = +136{,}99^0$; im Lippich'schen Apparat ergab sich, für Natriumlicht, in Kreisgraden $\alpha = 32{,}6$, also $\alpha_{D4}^{20} = +138{,}29^0$, so dass demnach ein Kreisgrad $= 0{,}347^0$ Ventzke zu setzen ist.

Das Verhältniss von α_D zu α_j nach Biot, bezw. zu α_j nach Montgolfier und Landolt, hat man nach Brown und Morris $= 1:1{,}111$, bezw. $1:1{,}134$ zu setzen (S. 71, 72).

Frisch dargestellte Maltoselösungen zeigen, wie schon Dubrunfaut bemerkte, und Soxhlet bestätigte, Multirotation, und zwar sogen. Halbrotation, die aber innerhalb einiger Stunden in die normale Drehung übergeht. Meissl (a. a. O.) beobachtete z. B. für $c = 15{,}6$ bis 19,4, fünf Minuten nach dem Lösen $\alpha_D = +122{,}4^0$, nach einer Stunde $\alpha_D = +126{,}9^0$, nach vier Stunden $\alpha_D = +133{,}3^0$, nach acht Stunden $\alpha_D = +137{,}9^0$, und nach 24 Stunden $\alpha_D = +138{,}3^0$. Nach Parcus und Tollens (A. 257, 173) zeigte eine Lösung von 1,9074 g Maltoseanhydrid zu 20 ccm 8 Minuten nach der Herstellung $\alpha_D = +119{,}36^0$, nach 15 Minuten $+121{,}01^0$, nach 30 Minuten $+123{,}35^0$, nach 1 Stunde $+128{,}07^0$, nach 2 Stunden $+132{,}97^0$, nach 5 Stunden $+136{,}52^0$, und nach 24 Stunden constant $+136{,}96^0$, und für

das Hydrat betrug die anfängliche Drehung + 113 bis 115°, die schliessliche + 130°. HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 939) fand für Lösungen von 1,9074, 1,8391, und 1,9608 g zu 20 ccm als Anfangszustand $\alpha_D = +116{,}0$, $+120{,}9$, und $+117{,}7°$, und als Endzustand $\alpha_D = +136{,}96$, $+136{,}87$, und $+136{,}75°$. Merkwürdigerweise tritt in ammoniakalischer Lösung auch diese Halbrotation nicht hervor (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219; Z. 42, 750): eine Lösung von 2 g Maltose-Hydrat zu 20 ccm Wasser zeigte sechs Minuten nach der Herstellung $\alpha_D = +95{,}83°$, und nach 20 Stunden + 129,38°, eine solche in 0,1 procentigem Ammoniakwasser aber schon nach sieben Minuten $\alpha_D = +129{,}42°$.

Bei Einwirkung von Diastase auf kalten Stärkekleister soll die Maltose nach BROWN und MORRIS (N. 71, 123) im Zustande der Halbrotation, $\alpha_j = +133°$, abgeschieden werden.

Wie bei anderen Zuckerarten, so ist wohl auch bei der Maltose die Multirotation auf die Existenz mehrerer isomerer Modificationen zurückzuführen, die aber bisher nicht isolirt sind; beim Uebergange der multirotirenden α- in die constant drehende β-Form ist keinerlei Wärmetönung bemerkbar (BROWN und PICKERING, C. 97b, 169). Die Regeln, nach denen sich dieser Uebergang vollzieht, sind nach OSAKA (Z. Ph. 35, 669) die nämlichen, die auch für Arabinose, d-Glykose, u. s. f., gültig sind; der Geschwindigkeits-Coëfficient ist bei 20° $k = 0{,}0072$, oder, wenn mit natürlichen Logarithmen gerechnet wird, $k = \frac{0{,}0072}{0{,}4343}$.

Löst man Maltosehydrat in concentrirtem Ammoniak (specif. Gewicht 0,924), so findet man nach 10 Minuten $\alpha_D = +126{,}1°$, nach $7^1/_2$ Stunden $\alpha_D = +123{,}9°$, und nach 24 Stunden $\alpha_D = +118{,}1°$, demnach kleinere Werthe als in rein wässeriger Lösung (SCHULZE und TOLLENS, a. a. O.), vermuthlich in Folge Umlagerung oder beginnender Zersetzung. Kali und Natron sollen, so lange nicht chemische Einwirkung auf die Maltose stattfindet, deren Drehung nicht verändern (ULLIK, C. 92, 433); durch Bleiessig wird sie aber stark herabgedrückt (KJELDAHL, Ö. 10, 881; SVOBODA, Z. 46, 107). Ein Zusatz von Benzaldehyd wirkt merklich erhöhend (10 g auf 10 g Maltose in 100 ccm Wasser um 4°), vermuthlich weil sich eine Verbindung bildet (POTTEVIN, Z. Ph. 32, 404).

Die moleculare magnetische Drehung der Maltose fand PERKIN (S. 81, 177) 12,690.

LOMMEL hat angegeben, dass „Malzzucker“ in wässeriger Lösung Fluorescenz zeige; bei reiner Maltose findet dies jedenfalls nicht statt.

3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Gegen höhere Wärmegrade ist die Maltose sehr empfindlich, und beginnt sich schon bei 100 bis 108° ohne äussere Veränderung, und bei 108 bis 110° unter Bräunung zu zersetzen; bei der trockenen Destillation liefert sie, wie es scheint, die nämlichen Producte wie der Traubenzucker.

Beim Rösten des Malzes im Grossen soll, nach BRAND (B. 27, 806) aus der Maltose, neben Furol, Methylalkohol, und Essigsäure, ein eigenthümlicher Körper entstehen, das Maltol, $C_6H_6O_3$. Bisher liegt indessen kein Beweis vor, dass wirklich die Maltose, oder überhaupt eine Zuckerart, — wie SCHMITZ-DUMONT (C. 95 b, 948) vermuthet —, die Muttersubstanz dieses Stoffes ist, der sich nach FEUERSTEIN zu 0,5 Proc. in den frischen Nadeln der Weisstanne (B. 34, 1804) vorfindet, und nach PERATONER (B. 36, 3407) auch in der Lärchenrinde, aus der ihn schon STENHOUSE unter dem Namen Larixin isolirt zu haben scheint (A. 123, 191). Nach KILIANI und BAZLEN (B. 27, 3115) soll er eine Methyl-Pyromekonsäure sein. Maltol ist ein sehr schwaches, praktisch daher nicht zu berücksichtigendes Hefengift (WILL, Chz. 22, R. 181), und giebt mit Eisenchlorid genau die nämliche Reaction wie die Salicylsäure, was namentlich in analytischer Hinsicht zu beachten ist; PERATONER fand übrigens die Intensität der Färbung in hohem Grade von der Concentration der Lösungen abhängig.

4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasser. In wässeriger Lösung kann Maltose, auch in Gegenwart von Dextrinen und von Alkohol, wiederholt auf dem Wasserbade eingedampft werden, ohne eine Veränderung zu erleiden (OST, Chz. 19, 1503). Bei längerem Erhitzen ihrer reinen, neutralen, wässerigen Lösung, besonders unter höherem Drucke, wird sie aber leicht unter Bräunung zersetzt, wobei Furol, Säuren, und nicht oder kaum reducirende Stoffe unbekannter Natur entstehen (PRIOR, Z. ang. 1903, 295); beim Erwärmen in saurer Lösung ist die Maltose beständiger (FRANCKE, Ö. 11, 622; MAERCKER und MORGEN, D. Z. 11, 801). Die vermeintliche „invertirende“

Wirkung verdünnten Glycerins auf Maltose (DONATH, J. pr. II, 49, 546), dürfte wohl, wie beim Rohrzucker, allein dem in der Lösung enthaltenen Wasser zuzuschreiben sein.

Oxydationsmittel. Den meisten kräftigen Oxydationsmitteln gegenüber verhält sich die Maltose ebenso wie der Traubenzucker. Kaliumchromat in verdünnter schwefelsaurer Lösung liefert viel Furol (CROSS und BEVAN, B. 26, 30 und 2522), Kupferoxydhydrat, besonders in alkalischer Lösung, wirkt rasch und kräftig oxydirend, und giebt aus Maltose die nämlichen Producte wie aus d-Glykose (HABERMANN und HÖNIG, M. 5, 208). FEHLING'sche Lösung wird energisch reducirt, und zwar leichter als durch Milchzucker (URECH, B. 18, 3058); die Maltose zeigt dabei dasselbe merkwürdige Verhalten, wie dieser letztere, d. h. die nach völlig vollendeter Reaction schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung reducirt von Neuem, und zwar etwa halb so stark wie anfänglich (HERZFELD, A. 220, 200; Z. 33, 55).

Halogene. Durch gelinde Einwirkung von Brom auf Maltose erhält man nach FISCHER und MEYER (B. 22, 1941) die Maltobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$, die der schon länger bekannten Laktobionsäure aus Milchzucker analog ist, und genau ebenso dargestellt und gereinigt wird wie diese (s. unten). Aus dem Bleisalze abgeschieden und im Vacuum verdunstet, stellt sie einen farblosen, stark sauren Syrup dar, der in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich ist, nicht reducirend wirkt, und bei einstündigem Kochen mit fünf Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade glatt in Traubenzucker und d-Glykonsäure zerfällt. Das Calciumsalz $(C_{12}H_{21}O_{12})_2 . Ca$ ist undeutlich krystallinisch, und löst sich leicht in Wasser; Bleiessig fällt beim Erwärmen ein schwer lösliches Bleisalz. — Isomer mit der Maltobionsäure ist die Glykosido-Glykonsäure von FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2484) (s. diese).

Maltobionsäure erhält man auch bei gelinder Oxydation der Maltose durch Jod in Borax-haltiger Lösung (ROMYN, F. 36, 350); bei energischer Behandlung mit Chlor und Silberoxyd, oder Brom und Silberoxyd, entsteht hingegen d-Glykonsäure und d-Zuckersäure (YOSHIDA, N. 42, 29; HERZFELD, a. a. O.).

Alkalien. Lässt man Maltose mit starker Ammoniaklösung längere Zeit stehen, so tritt schon nach einigen Tagen Gelbfärbung und Zersetzung ein (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219). Sehr rasch und leicht erfolgt Bräunung und tieferer Zerfall beim Erwärmen mit Alkalien, wobei viel Milchsäure gebildet wird

(NENCKI und SIEBER, J. pr. II, 24, 503); besonders energisch geht diese Umwandlung im Sonnenlichte vor sich, und neben Kohlensäure und Ameisensäure entstehen dabei bis 50 Proc. des Zuckergewichtes an Milchsäure, die ein Gemenge von d-Milchsäure und i-Milchsäure zu sein scheint (DUCLAUX, C. 94, 169). Bei der Behandlung mit heisser Natronlauge nach KJELDAHL (N. Z. 37, 27) liefert die Maltose nur je 1,45 Aeq. Säuren, also viel weniger wie d-Glykose. Erwärmt man Maltose in wässeriger Lösung mit Magnesia, so wird sie unter Säurebildung zersetzt (HERZFELD, A. 220, 200). Beim Kochen von Maltoselösung mit Kalkmilch oder Kalkhydrat wird Iso- oder Maltosaccharin (s. bei Milchzucker) in erheblicher Menge abgespalten (DUBRUNFAUT, Mon. 1882, 520; CUISINIER, S. ind. 19, 244); gewöhnliches Saccharin, oder andere isomere Saccharine wurden bei dieser Reaction nicht beobachtet.

Unter dem Einflusse verdünnter Alkalien wird Maltose ähnlich wie die Hexosen, unter fast gänzlichem Verluste des Drehungsvermögens, zu noch nicht näher untersuchten Substanzen umgelagert (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 14, 156 und 203; Z. 45, 949 und 1090; B. 28, 3078); erwärmt man eine Lösung von 10 g Maltose in 50 ccm Wasser mit 10 ccm n-Kalilauge drei Stunden auf 100°, so erhält man d-Glykose (und secundär auch d-Mannose), sowie eine stark rechtsdrehende ($\alpha_D > 100°$), unvergährbare, durch Säuren zu Traubenzucker hydrolysirbare Substanz, vielleicht ein Traubenzucker-Anhydrid (R. 18, 148; Z. 49, 727); Bleioxydhydrat wirkt ähnlich, erzeugt aber ausschliesslich d-Glykose (R. 15, 92; Z. 46, 669).

Schwefelsäure und Salzsäure, u. s. f.; Hydrolyse der Maltose. Lässt man 5 g Maltose, mit 20 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,17 verrührt, einige Tage stehen, so bildet sich, ebenso wie bei d-Glykose, ein stark rechtsdrehendes, bisher noch nicht näher untersuchtes Product (OST, Chz. 19, 1507); bei monatelangem Stehen mit viel starker Schwefelsäure soll, ebenso wie beim Traubenzucker, Condensation zu Isomaltose erfolgen (s. diese), doch ist auch diese Reaction nicht genauer erforscht (OST, Chz. 20, 762). Die sonstigen Producte sind die nämlichen, die die d-Glykose liefert, jedoch wird nur wenig Furol erhalten (BERTHELOT und ANDRÉ, C. r. 123, 567; WINDISCH, Chz. 24, R. 7).

Durch andauernde Einwirkung heisser verdünnter Mineralsäuren wird die Maltose hydrolysirt, und zwar schwieriger als Rohrzucker, jedoch leichter als Milchzucker (MEISSL, J. pr. II, 25, 114), z. B. gemäss NICOL's Vorschrift binnen 30 Minuten

(KJELDAHL, N. Z. 37, 26). Am besten kocht man eine Lösung von 1 g Maltose in 100 ccm Wasser mit 5 ccm rauchender Salzsäure oder dreiprocentiger Schwefelsäure drei Stunden auf dem Wasserbade, wobei man nur Traubenzucker, und zwar 98,6 Proc. der theoretischen Menge erhält (MEISSL, F. 22, 115); durch fünfstündiges Kochen von 1 g des Zuckers mit 100 ccm Salzsäure von 1 bis 2 Proc. im siedenden Wasserbade erzielte OST 98 bis 98,4 Proc. d-Glykose (Chz. 19, 1502). Die Rotation der invertirten Maltose muss also der des Traubenzuckers gleich sein, und beträgt in der That $\alpha_D = +54,71^0$ (KANONNIKOFF, C. 91 b, 851); die Hydrolyse der Maltose geschieht unter positiver Wärmetönung von + 3,3 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, I. pr. II, 45, 305).

Lässt man einprocentige Schwefelsäure auf 5 procentige Maltoselösung bei 70 bis 90° durch 53 Stunden einwirken, so erfolgt keine Inversion (BROWN und HERON, A. 199, 201; HERZFELD, A. 220, 200), ebenso wenig auch, wenn man $^1/_2$- bis 1 procentige Maltoselösung mit 0,2 Proc. Salzsäure 36 Stunden bei 38° stehen lässt (BOURQUELOT, C. r. 97, 1000). Beim Erhitzen mit 0,2 Proc. Salzsäure oder 1 Proc. Oxalsäure auf 100 bezw. 110° tritt Inversion und theilweise Zerstörung ein, die äquivalente Menge Milchsäure zeigte aber bei 110° keine Einwirkung (BOURQUELOT, a. a. O.), und auch kochende fünf- bis zehnprocentige Weinsäurelösung invertirt binnen drei Stunden höchstens zur Hälfte (MEISSL, J. pr. II, 25, 114). Kohlensäure ruft, nach BOURQUELOT, selbst unter 6 Atm. Druck bei 100°, keine Veränderung hervor.

Der Verlauf der Hydrolyse folgt nach SIGMOND (Z. Ph. 27, 386) auch für Maltose dem WILHELMY'schen Gesetze der Reactionen erster Ordnung, und für n-Salzsäure bei 74° ist die Constante $C = 24,3496$, wenn die Concentration der Zuckerlösung 1,756 beträgt; sie wächst merklich mit steigender Concentration, und ebenso mit steigender Temperatur, und zwar rascher als bei Rohrzucker; die für den Zusammenhang zwischen Temperatur und Reactions-Geschwindigkeit von ARRHENIUS aufgestellte Exponentialformel gilt, wie für Rohrzucker, so auch für Maltose, doch ist die Constante A, für $t = 63,7$ bis 83,76° C., = 17 127,29 zu setzen. Diese Beziehung ist unabhängig von der Natur der angewandten n-Säure, und die mittelst verschiedener Säuren gefundenen Einzelwerthe ergeben die nämliche Reihenfolge wie die von OSTWALD für Saccharose bestimmten. Setzt man die Zahl für n-Salzsäure = 100, so beträgt die für n-Schwefelsäure und n-Oxalsäure 40,498 und 14,069, und das Verhältniss dieser

Zahlen bei Maltose und Rohrzucker zeigt die constante Grösse 1,308, mittelst welchen Factors man die der Maltose zukommenden Zahlen aus den für Rohrzucker gültigen berechnen kann (der Versuchsfehler wegen aber nicht umgekehrt!). Für n-Essigsäure ist bei $t = 69{,}24^0$ die Constante für Maltose 1132,63 mal kleiner als die für Rohrzucker, so dass hier der Einfluss, den die Natur des Zuckers ausübt, in besonders deutlicher Weise hervortritt.

Die Anwesenheit von Palladium und Iridium verlangsamt die Hydrolyse der Maltose durch verdünnte Säuren (Sulz, Z. Ph. 33, 47); nach Plzák und Husek erfolgt dies aber nicht, wenn die Metalle vollkommen rein sind (Ö. 32, 1099).

Kocht man Maltose andauernd mit verdünnten Säuren, so entweichen Ameisensäure, Lävulinsäure und andere Säuren, und es wird Humussubstanz abgeschieden; durch rückfliessendes Kochen von 10,5 g Maltose mit 50 ccm Salzsäure (4,87 g HCl enthaltend) während 17 Stunden auf dem Wasserbade, erhielten Conrad und Guthzeit (B. 19, 2849) 1,34 g Humus von 65,2 Proc. Kohlenstoff- und 4,35 Proc. Wasserstoff-Gehalt. — Bei kurzem Kochen mit zwei- bis fünfprocentiger Essigsäure und Citronensäure soll, nach Pavy, die Maltose in ähnlicher Weise umgewandelt werden wie der Milchzucker (s. unten).

Salzsäure in methylalkoholischer Lösung liefert viel α-Methyl-Glykosid (Foerg, M. 24, 357).

Salpetersäure. Die Oxydation der Maltose mit Salpetersäure ergiebt, ebenso wie die des Traubenzuckers, d-Zuckersäure (Yoshida, a. a. O.).

5. Gährung und Verhalten gegen Enzyme.

Alkoholische Gährung. Durch Bierhefe wird Maltose, besonders in Gegenwart von Nährlösung, fast ebenso leicht und schnell vergohren wie Traubenzucker (Herzfeld, A. 220, 210; Kjeldahl, Ö. 10, 878; O'Sullivan, C. 98b, 454); Sieben erhielt aus 100 Theilen Maltosehydrat 47,18 Theile Alkohol (Z. 34, 837), und nach Jodlbauer geben 100 Theile wasserhaltiger bezw. wasserfreier Maltose 48,37 bezw. 51,08 Theile Alkohol, 46,59 bezw. 49,04 Theile Kohlensäure, 3,74 bezw. 3,95 Theile Bernsteinsäure und Glycerin, und 0,90 bezw. 0,85 Theile andere Producte. Lösungen, die bis 17 Proc. Alkohol enthalten, entstehen, wie List zeigte (Chz. 21, 4), nach dem Verfahren von Sauer: man säet

in sterilisirte, zwanzigprocentige, auf 50° erwärmte Würze eine Cultur des stäbchenförmigen Milchsäurebacillus ein, erhitzt, sobald 0,008 Proc. Milchsäure vorhanden sind, auf 70°, kühlt sofort bis 20° ab, säet eine Reincultur der Hefe (Weinhefe, am besten Südwein-Hefe) ein, und lässt, wenn nöthig, unter Zugabe weiterer Maltose, die Gährung völlig zu Ende gehen. Nach den Untersuchungen von BROWN (C. 1901b, 139) werden bei der Gährung der Maltose auf 1 g-Molecül 21,4 Cal., auf 1 g 119,2 cal. frei, welche Zahlen nach BOUFFARD (C. r. 121, 357) noch etwas zu niedrig sein sollen; STERN beobachtete merkliche Volum-Contraction, die im Maximum 0,4 Proc. beträgt (C. 1900, 1045).

Hefen-Zymase wirkt auf Maltose ganz ebenso ein, wie auf Traubenzucker; die Vergährung erfolgt fast ebenso rasch und ebenso vollständig wie bei diesem (BUCHNER, B. 30, 117; BUCHNER und RAPP, B. 31, 1090). Das Nämliche gilt für STOKLASA's und CZERNY's Zymasen aus den Presssäften von Rüben und anderen Pflanzen (B. 36, 632), sowie für die Zymase aus Pankreas von SIMAČEK (C. 1903b, 589).

Durch die gewöhnlichen Weinhefen wird die Maltose nach BEYERINCK nicht vergohren (C. 98b, 461), nach MARTINAND (C. r. 107, 745) und KALANTHAR (H. 26, 88) zuweilen theilweise, jedoch nur schwierig und langsam; nach LINDNER (Woch. f. Brauerei 1900, 713) bewirken aber zahlreiche Weinhefen leichte und vollständige Vergährung.

Von im Zustande der Reincultur untersuchten Hefen vergähren HANSEN's Saccharomyces cerevisiae, S. pastorianus I bis IV, und S. ellipsoideus I bis II, die Maltose leicht und vollständig, desgleichen sämmtliche von FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüfte Species, ausser Nr. 7, Nr. 8, und Nr. 12; ferner vergähren die Maltose noch: einige Arten Sacch. anomalus (LINDNER, a. a. O.), S. ilicis und S. aquifolii (SCHJERNING), S. Vordermannii (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043), eine auf Rosinen vorkommende Abart des S. Ludwigii (SCHIÖNNING, Chz. 19, R. 225), die Sakehefe (KOZAÏ, Chz. 24, R. 194), S. brassicae I bis III (WEHMER, Chz. 27, R. 230), einige Mazunhefen (KALANTHAR, a. a. O.), die Hefe des Kissly Schtschi (KALANTHAR, a. a. O.), die sogen. chinesische Hefe (CALMETTE, Chz. 16, 336), Schizosaccharomyces octosporus (BEYERINCK, Chz. 18, R. 205), Schizos. Pombe (DELBRÜCK, Chz. 19, 346), Schizos. Logos (PRIOR, C. 96b, 907; KALANTHAR, a. a. O.), Schizos. mellacei (LINDNER, a. a. O.), und wahrscheinlich auch S. pyriformis

(Ward, C. 92b, 296) und die Hefe Marcano's (C. r. 108, 955). Keine Gährung rufen hervor: die Hefe Nr. 538 der Berliner Versuchsbrauerei (Lindner und Emmerling, B. 34, 2207), S. Jörgensii (Lasché, C. 92, 859), S. Ludwigii, S. Marxianus, S. exiguus Reess und S. niger (Marpmann, C. 87, 337), S. membranaefaciens (Hansen), S. Bailii (Lindner, C. 94, 610), S. Zopfii (Artari, Z. 47, 1084), S. anomalus I bis IV (Steuber, Chz. 24, R. 23), die sogen. Milchzuckerhefe (Bandke, C. 97, 343), sowie zahlreiche andere (Lindner, a. a. O.).

Die gleichzeitige Vergährung von Maltose und Fruktose durch Bierhefe untersuchte Bourquelot (C. r. 100, 1404), dessen Resultate auch Prior und Schulze bestätigt fanden (Z. ang. 1901, 208); bei 10 bis 11° vergähren beide Zuckerarten gleich rasch, bei höherer Temperatur aber wird die Fruktose viel schneller zersetzt als die Maltose, und bei 40 bis 41° bleibt die letztere noch ganz unangegriffen; sind Fruktose und Maltose einander an Menge gleich, so vergährt erstere rascher, ist viel Maltose neben wenig Fruktose vorhanden, so verschwinden beide gleich schnell, und ist ausserdem noch viel Alkohol zugegen, so ist die Maltose früher vollständig vergohren als die Fruktose.

In Gegenwart von Dextrinen, z. B. in Bierwürzen, wird Maltose nach Prior (Chz. 20, R. 277) selbst von der Hefe Frohberg oder von Schizos. Logos nicht stets vollständig vergohren, und die Hefe Saaz lässt, bei höherer Temperatur einwirkend, Traubenzucker, durch Hydrolyse der Maltose entstanden, unzersetzt zurück; näher soll auf diesen Punkt weiter unten bei Besprechung der Isomaltose eingegangen werden.

Was den Verlauf des Gährungsvorganges betrifft, so ist, wie schon Hansen fand (C. 88, 1391) und Fischer bestätigte (B. 27, 3479), das reine Hefen-Invertin, oder der Invertin-haltige wässerige Auszug frischer Hefe nicht im Stande, Maltose zu hydrolysiren, und da Morris (N. 71, 196) auch nach vollzogener theilweiser Vergährung durch Hefe keine primäre Spaltung der Maltose nachzuweisen vermochte, so nahmen daraufhin viele Forscher an, dass die Bierhefe sie direct vergähre (Hansen, C. 88, 1391; Dastre, C. r. 96, 932; Dünnenberger, C. 88, 667; Mering, H. 5, 196; Donath, Chz. 15, 598), oder, wie O'Sullivan (N. Z. 30, 185) und Amthor (H. 12, 558) dies umschrieben, „Hydrolyse und Vergährung in Einem bewirke“. Bereits 1883 hatte jedoch Bourquelot gezeigt, dass Hefe in Gegenwart von etwas Chloroform zwar ihre Fähigkeit verliere, Gährung zu erregen, dass sie aber trotzdem

die Maltose hydrolysire, und zwar offenbar vermöge eines eigenthümlichen Enzymes, das am zweckmässigsten mit dem Namen Malto-Glykase bezeichnet wird (B. 20, R. 293; J. ph. VI, 2, 97). BOURQUELOT's Angaben sind zwar nach FISCHER nicht ganz einwandsfrei, es lässt sich aber, wie dieser nachwies, in der That aus getrockneter Hefe ein wässeriger Auszug bereiten, der sowohl Rohrzucker als auch Maltose hydrolysirt, also zwei verschiedene Enzyme der Hefe, Invertin und Maltoglykase, enthält (B. 27, 2986 und 3479). Letzteres Enzym ist, wie auch LINTNER (Chz. 19, R. 6), FERNBACH (Bl. B. 8, 248), RÖHMANN (B. 27, 3251), und BEYERINCK (C. 97b, 1012) bestätigten, als Endoenzym in sämmtlichen Maltose-vergährenden Hefen vorhanden, und zwar nach FISCHER (B. 28, 1433; H. 26, 60) schon in der unverletzten Hefe selbst, die es aber nicht in frischem feuchtem, sondern nur in getrocknetem Zustande an das auslaugende Wasser abgiebt; Hefen, die, wie z. B. Sacch. Marxianus, nur Rohrzucker, nicht aber Maltose vergähren, führen nur Invertin und keine Maltoglykase, während solche, die, wie z. B. Schizos. octosporus, nur Maltose, nicht aber Rohrzucker vergähren, sich gerade umgekehrt verhalten (FISCHER und LINDNER, B. 28, 985). Wenn MORRIS bestritt, dass Hefe in Chloroform-Wasser Maltose hydrolysire (Bl. B. 9, 136), so trifft dies nach FISCHER (B. 28, 1433) für ganz frische Reinculturen zu, da in dieser Hinsicht Alter, Art, und Feuchtigkeitsgrad der Hefen von grossem Einflusse sind, und auch sehr verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen Antiseptica bedingen: für viele Hefenarten ist z. B. gerade Chloroform sehr schädlich, während Aether, Toluol, und Thymol anstandslos vertragen werden, Thymol nach KJELDAHL allerdings nicht in sämmtlichen Fällen (N. Z. 37, 17).

Die Maltoglykase, die aber weder in verschiedenen Hefenarten als identischer Körper vorhanden ist, noch überhaupt eine einheitliche Substanz sein dürfte, wird am leichtesten aus den erwähnten wässerigen Auszügen Maltose-vergährender Hefen isolirt, in denen sie jedoch relativ geringe Löslichkeit besitzt (FISCHER, H. 26, 74; LINTNER und KRÖBER, B. 28, 1050); die Fällung mit Alkohol erfordert grosse Vorsicht, da das Enzym, wie die genannten Forscher und auch BEYERINCK (Chz. 19, R. 144) fanden, gegen grössere Mengen Alkohol bei längerer Berührung sehr empfindlich ist (empfindlicher als gegen Chloroform), und zwar nach HILL besonders in wässeriger Lösung (C. 98b, 633). Gegen Wärme ist sie weit empfindlicher als Invertin, und wird

daher selbst bei vorsichtigem Austrocknen der Hefe schon stark geschädigt (Bokorny, Chz. 27, 1106); befreit man aber Hefe schon bei möglichst niedriger Temperatur vom grössten Theile ihres Wassers, so bleibt bei vorsichtigem Fertigtrocknen die Maltoglykase unverändert erhalten, und kann, einmal getrocknet, $5^1/_2$ Stunden bis 105° erhitzt werden, ohne sich wesentlich zu zersetzen (Bau, Woch. f. Brauerei 1903, 560). Das Temperatur-Optimum für die Wirkung in wässeriger Lösung liegt nach Lintner und Kröber (a. a. O.) bei 40°; lässt man gleiche Mengen Enzym gleich lange Zeiten hindurch einwirken, so erfolgt zwischen 10° und 35° die Hydrolyse der Maltose proportional der Temperatur, bei 35° ist sie jedoch bereits erheblich schwächer als bei 40°, und bei 45° weitaus schwächer als bei 35°, während bei 55° schon die Tödtungsgrenze liegt; bei Anwendung wachsender Mengen Enzym nimmt die hydrolytische Wirkung nicht proportional zu, sondern erfährt eine merkliche Verzögerung.

Durch Sonnenlicht wird die Maltoglykase der Hefe nicht verändert (Emmerling, B. 34, 3810), dagegen beeinflussen Zusätze aller Art ihre Wirksamkeit in hohem Grade, und zwar häufig in anderer Weise als die der lebenden Hefenzellen, und ihrer sonstigen Enzyme, der Zymase und des Invertins. Einer Versuchsreihe Bokorny's (Chz. 25, 365; 27, 1106) sind z. B. folgende Angaben entnommen, deren Zahlen die Stunden der Einwirkungszeit der in grossem Ueberschusse angewandten Lösungen bedeuten:

	von Proc.	Hefenzellen	Zymase	Invertin	Maltoglykase
Schwefelsäure . .	0,5	16, todt	24, todt	24, todt	24, stark geschwächt
Salzsäure . . .	1	—	—	24, stark geschwächt	24, todt
Oxalsäure . . .	0,5	24, unveränd.	—	—	24, unveränd.
Essigsäure . .	1	—	—	24, unveränd.	24, geschw.
Natron	0,5	16, todt	24, unveränd.	96, unveränd.	24, unveränd.
Sublimat . . .	0,02	24, todt	24, todt	—	24, todt
Formaldehyd .	0,1	16, todt	16, todt	—	16, geschw.
Phenol	0,1	24, todt	24, unveränd.	—	24, unveränd.
Thymol	0,1	16, todt	16, todt	16, etwas geschwächt	16, fast todt
Terpentin . . .	0,001	16, todt	16, todt	16, etwas geschwächt	16, fast todt
Alkohol	10	672, unverändert	672, geschw.	—	24, todt.

Ganz minimale Säuremengen sollen nach BOURQUELOT fördernd wirken, doch liegen zahlenmässige Angaben nicht vor.

Bringt man 3 g Sacch. cer. Frohberg (Unterhefe) 29 Stunden bei 12 bis 17° mit je 100 ccm nachstehender Lösungen zusammen, so wird ihre Maltoglykase vernichtet durch Essigsäure von 1 Proc., Oxalsäure von 0,5 Proc., Milchsäure von 1 Proc., Weinsäure von 4 Proc., Schwefelsäure von 0,5 Proc., Salzsäure von 0,9 Proc., Natron von 1 Proc., Silbernitrat von 0,01 Proc., Sublimat von 0,1 Proc., und mehr oder minder geschwächt durch Oxalsäure von 0,2 Proc., Soda von 1 Proc., Natron von 0,5 Proc., Sublimat von 0,2 Proc., und Alkohol von 95 Proc. (BAU, Woch. f. Brauerei, 1903, 560).

Auf die schon oben erwähnte condensirende Wirkung der Maltoglykase nach HILL, die nach ihm zur Maltose und Revertobiose führt, nach EMMERLING zur Isomaltose, wird bei Besprechung der letzteren zurückzukommen sein.

Verschieden von der Maltoglykase der Hefe, und bedeutend empfindlicher als sie, ist nach BOKORNY (Chz. 25, 502) jene der Presshefe; ihr Temperaturoptimum liegt bei 44°, ihre Tödtungstemperatur bei 55°, und durch blosses Austrocknen wird sie völlig unwirksam. Zusätze beeinflussen sie in nachstehender Weise:

	von Procent	Stunden	
Schwefelsäure	0,02	144	unverändert
	0,1	24	kaum verändert
	0,5	24	fast todt
Salzsäure	0,1	120	todt
	1,0	24	todt
Oxalsäure	1,0	24	todt
Essigsäure	1,0	24	geschwächt
Milchsäure	0,5	24	unverändert
Natron	0,02	24	fördert
	0,1 bis 0,5	24	unverändert
	1,0	8	todt
Sublimat	0,02	24	todt
Silbernitrat	0,01	24	todt
Formaldehyd	0,1	24	stark geschwächt
	1,0	24	todt
	5,0	0,5	todt
Phenol	0,1	24	unverändert
	1,0	24	todt
Thymol	0,1	24	fast todt
Terpentin	0,001	10	geschwächt
Chloroformwasser	—	10	unverändert
Alkohol	5	10	stark geschwächt

Gegen proteolytische Enzyme ist die Maltoglykase weniger widerstandsfähig als z. B. die Melibiase, oder gar das Invertin (BAU, a. a. O.).

Der Maltoglykase ähnliche Enzyme, die aber nach BOURQUELOT und GÉDULD ihr Optimum oft erst bei 57 bis 60° haben, und erst bei 66° geschwächt und bei 75° getödtet werden, sind im Pflanzenreiche weit verbreitet; ausser in vielen Schimmelpilzen (s. unten) und Bacterien finden sie sich z. B. in reichlicher Menge in den Presssäften von Rüben, Erbsen, und Kartoffeln, in keimendem Mais und Sorghum, sowie in den Mais- und Sorghum-Blättern, in geringerer im Reis, und in spärlicher in Gerste, Weizen, und Roggen, während sie in den Grashalmen ganz fehlen (VAN LAER, Bl. B. 7, 138 und 143; BEYERINCK, Chz. 19, R. 144 und C. 97, 111; STOKLASA und CZERNY, B. 36, 622); nicht hydrolysirt wird die Maltose durch die reinen Diastasen der gekeimten und ungekeimten Getreidearten und der Laubblätter (HANSEN, C. 88, 1391; DASTRE, C. r. 96, 932; BOURQUELOT, C. r. 97, 1000; BROWN und MORRIS, S. 53, 604; BEYERINCK, C. 89b, 461; BAKER, Pr. S. 18, 124), — obwohl nach EFFRONT (Mon. IV, 1, 513) bei sehr hoher Concentration, unter nicht näher bekannten Umständen, Ausnahmen vorkommen sollen —, sowie durch das reine Invertin der Hefen und Schimmelpilze, und durch das reine Emulsin.

Auch im Thierreiche sind Maltoglykasen, meist neben grösseren oder kleineren Mengen Amylo-Maltasen und anderen Enzymen, ausserordentlich verbreitet, und in Secreten oder Infusen der mannigfaltigsten Körpertheile höherer und niederer Thiere anzutreffen (FISCHER und NIEBEL, C. 95, 499). Sie bilden Bestandtheile des Ptyalins und Pankreatins (MERING, H. 5, 185; BROWN und HERON, A. 204, 228; HAMBURGER, Pf. 60, 453; BOURQUELOT, J. ph. VI, 2, 97 und C. 96, 970; BEYERINCK, Chz. 19, R. 144; CLEMM, Pf. 89, 517), der Lymphe (BIAL, Pf. 52, 137; 53, 157; 54, 72), des menschlichen und thierischen Blutserums (BIAL, a. a. O.; RÖHMANN, B. 27, 3251; HAMBURGER, a. a. O.; BOURQUELOT, a. a. O.; FISCHER, B. 28, 1433), und finden sich in den Schleimhäuten des Darmes, besonders des Dünndarmes (BOURQUELOT, C. r. 97, 1000; C. 96, 970), in der Leber und Niere (NASSE, C. 90b, 524; BEYERINCK, a. a. O.; BOURQUELOT, a. a. O.), im Secrete der PEYER'schen Drüsen (BROWN und HERON, a. a. O.), u. s. f.

Unter den Schimmelpilzen setzen gleichfalls zahlreiche

Arten die Maltose unter energischer Hydrolysirung in alkoholische Gährung, z. B. Mucor racemosus und einige verwandte Mucorineen (HANSEN; BOURQUELOT und HÉRISSEY), Mucor alternans (DUBOURG, C. r. 128, 440), Penicillium glaucum (BOURQUELOT, C. r. 117, 826), Aspergillus niger (BOURQUELOT, a. a. O.), Aspergillus oryzae (KELLNER und MORI, H. 14, 297 und Chz. 19, 97; CALMETTE, Chz. 16, R. 336; KOZAÏ, Chz. 24, R. 194; HILL, Chz. 25, 602), Eurotiopsis Gayoni (LABORDE, C. 97, 506), Amylomyces α, β, γ, und μ (SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049; WEHMER, C. 1900b, 55), die sog. Ananashefe (KAYSER, Chz. 15, R. 253 und C. 92, 483), Monilia candida (HANSEN; BAU, Chz. 16, R. 314; FISCHER und LINDNER, B. 28, 3038), Monilia albicans (LINOSSIER und ROUX, C. r. 110, 868), Monilia javanica (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043), Monilia sitophila (WENT, Chz. 26, R. 53), sowie Monilia variabilis und Sachsia suaveolens (LINDNER, a. a. O.). Rhizopus nigricans vergährt Maltose nicht, Oïdium lactis scheint eher Verbrennung als Vergährung zu veranlassen (HANSEN).

Von den Sprosspilzen bewirken einige Torulaceen, z. B. die sog. Rosahefe KRAMER's (C. 91b, 707) regelmässig und leicht, andere, z. B. Torula colliculosa, schwieriger, und nach HARTMANN (Chz. 27, R. 89) nur bei Anwendung älterer Culturen, alkoholische Gährung, bei noch anderen, von HANSEN, GRÖNLUND, SCHJERNING, ADAMETZ, KAYSER, DUCLAUX, BEYERINCK, und STECKHOFEN untersuchten, tritt eine solche nur langsam und unvollständig, bei noch anderen gar nicht ein, bei letzteren auch nicht in Gegenwart von Trauben- oder Invertzucker (VAN LAER, Bl. B. 9, 322). Durch den sog. Saccharomyces apiculatus wird Maltose nicht vergohren (HANSEN; MARTINAND, C. r. 107, 745; AMTHOR, H. 12, 558), ebenso wenig durch den sog. Sacch. pastorianus arborescens (VAN LAER, Bl. B. 16, 177), und durch verschiedene Mycoderma-Arten (BEYERINCK, C. 92, 446).

Mehrere Spaltpilze, z. B. Bacillus pastorianus und andere, erzeugen aus Maltose ebenfalls Alkohol, jedoch stets nur als Nebenproduct.

Milchsäure- und Buttersäure-Gährung. Der Milchsäure- und Buttersäure-Gährung unterliegt die Maltose sehr leicht, und zwar unter dem Einflusse fast aller jener Mikroorganismen, die auch den Traubenzucker und Rohrzucker vergähren, und nach BOURQUELOT angeblich ohne vorherige Hydrolyse (J. fabr. 37, 1; Z. 46, 399). Das von PASTEUR beschriebene Milchsäure-

ferment führt sie bei 40 bis 45° binnen fünf bis sechs Tagen fast vollständig in reine Milchsäure über (JACQUEMIN, J. ph. V, 23, 229), während der Bacillus pastorianus (VAN LAER, C. 92b, 815) bei 50 bis 60° neben Milchsäure auch viel Essigsäure, wenig Ameisensäure, etwas Alkohol, und eine Spur Amylalkohol ergab. Eine von LINDNER beobachtete Cultur erhielt bei 41° fast nur Pediococcus acidi lactis, der alle übrigen Fermente überwucherte; HENNEBERG bezeichnet indessen gerade diesen Gährungserreger als den einzigen aller von ihm untersuchten, der Maltose nicht angreift (C. 1901 b, 650). Mehrere andere Coccen entwickeln sich nach DELBRÜCK am besten bei 50°, während bei 40° schon die Buttersäurebacillen die Oberhand über sie gewinnen; bei viel niedrigeren Temperaturen gedeihen Bacterium casei I bis IV, die Maltose langsamer wie Traubenzucker, aber ebenso vollständig vergähren (LEICHMANN und BAZAREWSKI, C. 1900b, 56). Die Anwesenheit geeigneter Nährstoffe, besonders des Peptons, ist für den Verlauf der Milchsäuregährung der Maltose ebenfalls sehr wichtig, desgleichen erfolgt die Gährung bei einigen Fermenten im Vacuum intensiver und rascher als bei Luftzutritt (KAYSER, C. 95, 92).

Aus der Reihe der von SCHATTENFROH und GRASSBERGER beschriebenen Buttersäure-Bacillen scheinen nur die der Gruppe β Maltose zu vergähren (C. 99b, 1060; 1900, 777).

Schleimige Gährung. Durch Leuconostoc mesenterioïdes wird in Maltoselösung Milchsäure gebildet, es erfolgt jedoch keine Inversion, und der Pilz entwickelt keine Dextranhüllen (LIESENBERG und ZOPF, N. Z. 29, 361); auch Micrococcus gummosus macht Maltoselösungen zwar trübe und fadenziehend, versetzt sie aber in keine eigentliche Gährung (HOPP, C. 94, 161). Eine solche wird aber eingeleitet durch VAN LAER's Bacillus viscosus I bis III (VANDAM, Bl. B. 9, 245), und durch Bacillus gelatinosus betae (GLASER, Chz. 20, R. 28).

Oxydations-Gährung der Maltose bewirken die meisten Mikroben, die dies bei d-Glykose vermögen. Penicillum glaucum liefert bei längerer Einwirkung Kohlensäure, Essigsäure, und Oxalsäure (HEBEBRAND, C. 93, 223); Essigsäure entsteht mit Leichtigkeit durch Bact. oxydans, in geringerer Menge durch Bact. acetosum, und gar nicht durch Bact. Pasteurianum, Bact. Kützingianum, und Thermobacterium aceti Zeidler (HENNEBERG, Chz. 21, R. 160 und C. 98, 747; SEIFERT, Chz. 21, R. 225). Saccharomyces Hansenii und Sclerotinia sclerotiorum führen Maltose ebenfalls in

Oxalsäure über (ZOPF, Bot. 7, 94). Bei der Vergährung mittelst Citromyces Pfefferianus und glaber erhält man bis 50 Proc. des Zuckers an Citronensäure (WEHMER, Bot. 11, 333). Tyrothrix tenuis, Bac. mesentericus vulgaris, und einige dem Bac. subtilis nahestehende Arten liefern neben anderen Producten angeblich auch l-Glycerose (PÉRÉ, C. 96b, 711), was indessen WOHL in diesem, wie in analogen von PÉRÉ angeführten Fällen für äusserst unwahrscheinlich hält.

Sonstige Spaltpilz-Gährungen: Fast alle Spaltpilze vergähren die Maltose ebenso leicht wie Traubenzucker, und liefern auch die nämlichen Producte. Bacillus orthobutylicus erzeugt viel Normal-Butylalkohol (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169), kleinere Mengen dieses Alkohols erhält man jedoch auch durch Granulobacter polymyxa, einen Streptococcus, und eine Art Clostridium (BEYERINCK, C. 94, 963); ein nicht näher erforschter Spaltpilz ergiebt nach BEYERINCK auch viel Aethylacetat. Amylobacter aethylicus und butylicus vergähren Maltose leichter als Rohrzucker, liefern aber aus ihr mehr Säure (DUCLAUX, C. 96, 122), und das Nämliche gilt für Bact. typhosus (PROSKAUER, C. 97, 329). Bac. tartricus erzeugt viel Bernsteinsäure (GRIMBERT, C. r. 132, 706), der Mannit-Bacillus von GAYON und DUBOURG (Chz. 25, R. 248) vergährt zwar mit Leichtigkeit, ergiebt aber keinen Mannit; Bac. caucasicus vergährt nicht (BEYERINCK, C. 89b, 461; 92, 466).

Von Farbstoff-bildenden Mikroben gedeihen in Maltose-haltiger Lösung besonders gut Bac. fuchsinus (BOCKHOUT und DE VRIES, Chz. 22, R. 216) und ein Micrococcus viscosus (VUILLEMIN, C. r. 134, 366), letzterer namentlich in Symbiose mit gewissen Amylomyceten.

Von den Leuchtbacterien vermögen Photobacterium Pflügeri und javanense die Maltose nicht in Gährung zu versetzen, wohl aber Ph. phosphorescens (BEYERINCK, C. 89, 81 und 91, 225; EYKMAN, C. 93, 104; WYSMANN, B. 23, R. 348).

6. Die Verbindungen der Maltose.

Maltose-Octonitrat, $C_{12}H_{16}(NO_2)_8O_{11}$, erhielten WILL und LENZE (B. 31, 68) in glänzenden Nadeln und derben Krystallen, die bei 163 bis 164° unter Zersetzung schmelzen, beim Stehen anscheinend nur oberflächlich verwittern, in Wirklichkeit jedoch unter Bildung von Oxalsäure allmählich zerfallen, und bei 50° binnen 43 Tagen schon 23 Proc. ihres Gewichtes verlieren. Die

Verbindung zeigt, in Eisessig gelöst, für $c = 3,5$ $\alpha_D^{20} = +128,6^0$, und reducirt heisse FEHLING'sche Lösung.

Maltose-Monacetat, $C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$, entsteht beim Erwärmen von Maltose mit Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 110°, und Fällen mit Aether (YOSHIDA, N. 43, 29).

Maltose-Octacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, erhält man beim Kochen von Maltose (einem Theil) mit Essigsäureanhydrid (drei bis vier Theilen) und trockenem Natriumacetat (einem Theil) unter Rückflusskühlung (HERZFELD, N. Z. 4, 210; A. 220, 200; Z. 33, 55 und 45, 334; ERWIG und KOENIGS, B. 22, 2213); nach KREMANN (M. 23, 483) stellt man es am besten dar, indem man 5 g Maltose nebst 5 g geschmolzenem Natriumacetat in 150 ccm Essigsäureanhydrid suspendirt, das Gemenge unter Umschwenken erhitzt, bis alles gelöst ist, dann 15 Minuten kocht, hierauf einige Male unter Alkoholzusatz eindampft, bis alles überschüssige Essigsäureanhydrid entfernt ist, krystallisiren lässt, das Natriumacetat mit lauem Wasser auswäscht, und schiesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Octacetat bildet harte weisse Warzen, kleine dünne Säulen, oder seidenglänzende, schwach doppeltbrechende, nach POPE (Kryst. 25, 450) orthorhombische Prismen und Nadeln von schwach bitterem Geschmacke, schmilzt nach HERZFELD bei 157°, nach KREMANN bei 152°, ist unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol von 90 Proc., Aether, Benzol, und Eisessig, wirkt nicht reducirend, zeigt in Benzol gelöst für $c = 0,1996$ die Drehung $\alpha_D = +77,6^0$, für $c = 2$, bei Gas- bezw. Auerlicht, $\alpha_D = +76,54$ bezw. $75,68^0$, in Chloroform gelöst $\alpha_D = +61,01^0$, und in Alkohol gelöst $\alpha_D = +60,02^0$; der Umrechnungsfactor von VENTZKE-Graden in Kreisgrade, der (wie schon RIMBACH bemerkte) mit der Natur und der Concentration des Lösungsmittels variirt, beträgt für Benzol, bei $c = 1,961$ und 1,995, 0,3455 und 0,3464; für Chloroform, bei $c = 2,024$, 2,184, 4,018 : 0,3506, 0,3493, 0,3487 (LING und BAKER, B. 28, 1019). Das Maltoseoctacetat giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink kein d-Glykose-Pentacetat, und wird beim Verseifen völlig zersetzt; Zahlen über die Geschwindigkeit der Verseifung, die langsamer als die des Milchzucker-Octacetates erfolgt, gab KREMANN an (a. a. O.).

Wie das Octacetat des Milchzuckers, so dürfte auch das der Maltose in zwei Formen auftreten, die vielleicht beide noch nicht völlig rein dargestellt sind, und es scheint hierauf hinzuweisen,

dass LING und BAKER (N. 71, 71 und B. 28, 1019), sowie ULRICH (Chz. 19, 1527), eine in manchen Punkten abweichende Beschreibung des Octacetates gaben; nach diesen Forschern krystallisirt die Substanz in schönen, geschmacklosen, prismatischen Nadeln vom Smp. 158 bis 159°, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, und Essigsäure, sehr leicht löslich in Chloroform, und zeigt in alkoholischer Lösung $\alpha_D = + 59{,}31^\circ$, und in Chloroform-Lösung $\alpha_D = + 62{,}22^\circ$ bis $+ 63{,}3^\circ$; Multirotation ist nicht nachweisbar.

Die von HERZFELD (N. Z. 3, 150) beschriebene, vermeintliche zwölffach-acetylirte Maltose, erwies sich später als mit dem Maltose-Octacetate identisch.

α-Heptacetyl-Chlor-Maltose, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7ClO_{10}$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man in einer Einschmelzröhre unter guter Kühlung 10 g Maltose in 83 ccm Essigsäureanhydrid, sättigt bei -21° (in einer Eis-Kochsalz-Mischung) mit trockenem Salzsäuregase, schmilzt die Röhre zu, lässt sie mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, öffnet dann vorsichtig, verdrängt die Salzsäure durch einen trockenen Luftstrom, und destillirt den Rest des Essigsäureanhydrides im Vacuum ab; den Rückstand löst man durch rückfliessendes Kochen in Aether, fällt heiss mit Ligroin, wiederholt dies achtmal, trocknet die weisse zähe amorphe Masse bei 55° im Vacuum, und concentrirt schliesslich deren Lösung in heissem Aether durch Stehen über Schwefelsäure im Vacuum, oder lässt sie einige Tage in der Kälte unter Einimpfung von Krystallen stehen, die man erhält, indem man einen kleinen Theil von ihr, mit Ligroin versetzt, sechs bis sieben Tage gut geschützt aufbewahrt. Der reine Körper bildet grosse, harte, rhombische Krystalle vom Smp. 118 bis 120°, und zeigt in Chloroform gelöst $\alpha_D = -159^\circ$ (FOERG, M. 23, 44).

β-Heptacetyl-Chlor-Maltose, $C_{26}H_{35}ClO_{17}$. Diese Verbindung gewannen und reinigten FISCHER und ARMSTRONG auf die nämliche Weise wie die *β*-Acetochlor-Glykose, indem sie HERZFELD's Maltose-Octacetat mit verflüssigtem Salzsäuregase behandelten (B. 34, 2895; 35, 840). Die (einheitliche) Substanz bildet farblose Prismen vom Smp. 66 bis 68°, löst sich wenig in Aether und kaltem Ligroin, besser in heissem Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, und zeigt in letzterer Lösung, für $c = 9{,}28$ und $c = 7{,}8$, $\alpha_D^{20} = +176$ und $+177{,}7^\circ$. Sie reducirt heisse FEHLING'sche Lösung, und ergiebt, in methyl-

alkoholischer Lösung mit Silbercarbonat behandelt, das Heptacetat des β-Methyl-Maltosides (s. unten).

β-Heptacetyl-Brom-Maltose, $C_{26}H_{35}BrO_{17}$, erhielten FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 3153) durch 45 Minuten lange Einwirkung verflüssigten trockenen Bromwasserstoffes auf Maltose-octacetat im Einschmelzrohre; aus heissem Ligroin krystallisirt sie in farblosen Prismen vom Smp. 84°.

β-Acetonitro-Maltose, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7(NO_2)O_{10}$, bildet sich nach KOENIGS und KNORR (B. 34, 4343) ganz so wie die analoge Verbindung der d-Glykose, durch Einwirkung rauchender Salpetersäure in Chloroformlösung auf das Maltose-Octacetat; aus der α-Heptacetyl-Chlor-Maltose kann sie auf diese Weise nicht dargestellt werden (FOERG, a. a. O.). Sie krystallisirt in grossen farblosen Prismen von Smp. 93 bis 95°, löst sich wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Aceton, Essigester, und Chloroform, und zeigt in letzterer Lösung $\alpha_D^{19} = +149° 18'$; kocht man unter Rückflusskühlung 5 g der Substanz mit 150 g Methylalkohol, 20 g Baryumcarbonat, und etwas Pyridin, so erhält man das Heptacetat des β-Methyl-Maltosides (s. unten).

Maltose-Benzoate. Ein Pentabenzoat vom Smp. 110 bis 115° gewann SKRAUP (M. 10, 399), desgleichen ein krystallisirtes, bei 120° schmelzendes Hexabenzoat, das auch KUENY beobachtete (H. 14, 330); ein Heptabenzoat vom Smp. 115° erwähnt PANORMOFF (C. 91b, 854).

Formal-Methylen-Maltosid vermochte LOBRY DE BRUYN nicht darzustellen (R. 22, 159).

α-Methyl-Maltosid. Diesen Körper, den FISCHER (N. Z. 31, 67) und FOERG (M. 24, 357) nach den gewöhnlichen Methoden nicht zu isoliren vermochten, da er durch Salzsäure sofort wieder zersetzt wird, kann man jedenfalls, wie die isomere β-Verbindung, durch Verseifen seines Heptacetates mittelst Barytwasser erhalten. Das erwähnte Heptacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7O_{10} . O . CH_3$, entsteht nach FOERG (M. 23, 44) bei der Einwirkung von Silbercarbonat auf eine methylalkoholische Lösung der α-Heptacetyl-Chlor-Maltose, und krystallisirt in feinen Blättchen vom Smp. 125 bis 127°, die sich leicht in Methylalkohol lösen.

β-Methyl-Maltosid gewannen FISCHER und ARMSTRONG (B. 34, 2895), sowie KOENIGS und KNORR (B. 34, 4343) durch Verseifung seines Heptacetates (s. dieses) mit Barytwasser; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es im Vacuum in Gruppen

farbloser, concentrisch verwachsener Nadeln, die bei 93 bis 95° schmelzen, und sich bei 100° unter Aufschäumen zersetzen; es ist schwach süss, löst sich leicht in Wasser, kaum in anderen Lösungsmitteln, zeigt ungefähr $\alpha_D^{20} = +70°$, und wirkt erst nach der Inversion reducirend; Emulsin hydrolysirt es zu Alkohol und Maltose, Hefeninfusion aber zu d-Glykose und β-Methyl-Glykosid, — ein Verhalten, das dem des Amygdalins gegen diese beiden Enzyme völlig analog ist.

Das Heptacetat des β-Methyl-Maltosides, $C_{27}H_{38}O_{18}$, erhielten FISCHER und ARMSTRONG (B. 34, 2895; 35, 840) aus β-Heptacetyl-Chlor-Maltose mittelst Silbercarbonates, und KOENIGS und KNORR (a. a. O.) aus β-Acetonitro-Maltose mittelst Baryumcarbonates (s. oben). Es krystallisirt in Büscheln langer, farbloser, glänzender Nadeln vom Smp. 128 bis 129°, ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, und Ligroin, zeigt $\alpha_D^{20} = +60° 46'$, wirkt nicht reducirend, und wird durch Barytwasser zu β-Methyl-Maltosid verseift.

α-Aethyl-Maltosid kann nach FISCHER (a. a. O.) ebenfalls nicht mittelst Salzsäure dargestellt werden. Sein Heptacetat erhielt FOERG aus α-Heptacetyl-Chlor-Maltose in alkoholischer Lösung mittelst Silbercarbonat; es bildet längliche, flache Blättchen oder Drusen feiner Nadeln, sintert bei 118°, schmilzt bei 123°, und löst sich in Alkohol, Aether, und Ligroin (M. 23, 44).

β-Phenol-Maltosid, $C_{12}H_{21}O_{10}.O.C_6H_5$, gewannen FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 3153) durch Verseifung seines Heptacetates (s. unten) mit Barytwasser; es krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen vom Smp. 96°, löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, und Methylalkohol, kaum in Essigester, gar nicht in Aceton, zeigt für $c = 5$ in wässeriger Lösung $\alpha_D^{20} = +34°$, und wird durch Emulsin zerlegt. Sein Heptacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7O_{10}.O.C_6H_5$, entsteht bei der Umsetzung von β-Heptacetyl-Brom-Maltose mit Phenolnatrium, krystallisirt aus Weingeist oder Ligroin in weissen Nadeln vom Smp. 156°, und ist leicht löslich in heissem Alkohol, und schwer löslich in heissem Wasser, kaltem Alkohol, und verdünnten Säuren.

Maltose-Mercaptale entstehen zwar, krystallisiren jedoch nicht, sondern werden durch die salzsaure Lösung alsbald in die Mercaptale des Traubenzuckers übergeführt (FISCHER, B. 27, 678).

Maltose-Ammoniak, $C_{12}H_{22}O_{11}.NH_3$. Diese dem Aldehyd-Ammoniak analoge Verbindung erhielten LOBRY DE BRUYN und

van Leent (R. 14, 134; B. 28, 3082) beim längeren Stehen einer Lösung von Maltosehydrat in methyl- oder äthyl-alkoholischem Ammoniak; letzteres liefert ein viel reineres Product, jedoch in viel geringerer Ausbeute, und erst nach bedeutend längerer Zeit (18 Tage). Die in festem und gelöstem Zustande ziemlich beständige Substanz krystallisirt aus Methylalkohol von 80 Proc. in farblosen Nadeln, die bei 165° unter Zersetzung schmelzen, löst sich leicht in Wasser, zeigt für $c = 10$ $\alpha_D = +118°$, wird durch die äquivalente Menge verdünnter Säuren binnen vier bis fünf Tagen in ihre Componenten zerlegt, und bildet keine Salze.

Maltose-Anilid erhielt Sorokin (J. pr. II, 37, 306) durch Lösen von Maltose in absolut-alkoholischer Anilinlösung und Fällen mit Aether, als farblosen Syrup, der zu einer glasigen Schmelze von bitterem Geschmacke eintrocknet.

Maltose-Ureïde entstehen nach Schoorl (R. 22, 31) zwar leicht, krystallisiren aber nicht.

Maltose-Phenyl-Hydrazon krystallisirt nach Tanret (Bl. III, 27, 392) in feinen Nadeln, löst sich leicht in absolutem Alkohol, schwer in Essigester (in 400 Theilen), und ist rechtsdrehend.

Maltose-β-Naphtyl-Hydrazon erhielten Lobry de Bruyn und van Ekenstein (R. 15, 226) als (einheitliche?) hellbraune Krystallmasse vom Smp. 176°; es löst sich wenig in Wasser, leicht in absolutem Methylalkohol (100 ccm bei 16° gesättigter Lösung enthalten 0,4 g), und zeigt in methylalkoholischer Lösung $\alpha_D = +10{,}6°$.

Maltose-p-Nitrophenyl-Hydrazon lässt sich aus der alkoholischen Lösung der Componenten nicht gewinnen (van Ekenstein und Blanksma, R. 22, 434).

Maltose-Phenyl-Osazon. Beim anhaltenden Kochen (1½ Stunden) von Maltose mit Phenylhydrazin entsteht in quantitativer Ausbeute das Osazon der Maltose, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, das sich jedoch erst beim Erkalten abscheidet, und in schönen, feinen, hellgelben Nadeln, nicht in Aggregaten, krystallisirt (Fischer, B. 17, 579 und 20, 821; Fischer und Tafel, B. 20, 2566; Ost, Chz. 19, 1503). Das Maltosazon sintert bei 190 bis 193°, schmilzt rasch erhitzt unter Zersetzung bei 206°, nach Ost bei 202 bis 208°, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser (in 75 Theilen) und heissem absolutem Alkohol (in 150 Theilen), aber ziemlich löslich in heissem Alkohol von 60 Proc.;

in Aether ist es nach GRIMBERT (J. ph. VI, 17, 225) unlöslich, löst sich aber in einem kalten Gemenge gleicher Theile Wasser und Aceton. Aus heissem Wasser krystallisirt es nach OST in Warzen und Sternen mit 5 bis 8 Proc. Krystallwasser, das beim Stehen über Schwefelsäure entweicht; längeres Kochen mit viel Wasser ist jedoch zu vermeiden, denn erwärmt man z. B. 3 g Osazon mit drei Litern Wasser drei Stunden selbst nur bis 60°, so sind bereits zwei Drittel der Substanz völlig zersetzt. Die Lösung in absolutem Alkohol scheidet Krystalle nicht schon beim Erkalten ab, sondern erst beim Verdunsten über Schwefelsäure; aus der Lösung in Alkohol von 60 Proc. krystallisiren dagegen schon beim Erkalten wasserfreie Nadeln, die daher beim Stehen über Schwefelsäure und beim Erwärmen nichts abgeben. Letzteres darf jedoch nur mit grosser Vorsicht vorgenommen werden, denn schon bei 100 bis 105° erfolgt binnen zwei Stunden bedeutende und fortschreitende Zersetzung: die Masse schmilzt dann schon bei 150°, hat fast 70 Proc. ihres Drehungsvermögens eingebüsst, löst sich leicht in absolutem Alkohol, und krystallisirt zwar aus Wasser und Weingeist wieder aus, erlangt aber die ursprünglich vorhanden gewesenen Eigenschaften nicht zurück. Eine ähnliche Substanz scheint im Gemische mit Maltosazon aufzutreten, wenn bei der Darstellung zu lange (drei Stunden) mit zu wenig Wasser, oder mit zu wenig Phenylhydrazin gekocht wird; die in orangegelben Nadeln krystallisirenden Gemenge besitzen dann Schmelzpunkte zwischen 170 bis 190°, lösen sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol von 60 Proc., und zeigen nur 60 bis 80 Proc. der ursprünglichen Rotation. OST fand diese, für $c = 0,2$ in absolutem Alkohol, bei Auerlicht $\alpha_{Au} = +60^{\circ}$, und bei gelbem Lichte noch etwas höher; unter Anwendung der schon wiederholt erwähnten Vorschrift NEUBERG's (B. 32, 3384) beobachtet man in Pyridin-Alkohol $\alpha = +1^{\circ}30'$; in Eisessig-Lösung ist aber nach FISCHER Linksdrehung vorhanden.

Ueber die leichte und sehr weitgehende Veränderlichkeit der angegebenen Eigenschaften des Maltosazones bei seiner Abscheidung aus Lösungen, die gewisse andere Zuckerarten oder Dextrine enthalten, und über die hieraus entspringenden Schwierigkeiten, soll weiter unten noch Näheres berichtet werden.

Das Maltosazon ist nach FISCHER (a. a. O.) nicht im Stande, so wie das Laktosazon (s. dieses) ein Anhydrid zu bilden. Beim Kochen der gesättigten wässerigen Lösung mit Natron spaltet es u. a. Glyoxalosazon ab (LINTNER, Chz. 20, 763). Maltoson erhielt

Fischer zuerst durch Behandlung von Maltosazon mit fünf Theilen rauchender Salzsäure (B. 21, 2631; 22, 87); viel leichter entsteht es jedoch nach Fischer und Armstrong (B. 35, 3141), wenn man einen Theil Maltosazon (bis 20 g) in 80 bis 100 Theilen siedendem Wasser löst, mit 0,8 Theilen Benzaldehyd unter starkem Umrühren 20 bis 30 Minuten kocht, das erkaltete Filtrat, nach wiederholtem Ausäthern des Benzaldehydes, mit Thierkohle behandelt, und im Vacuum eindampft. Das Oson ist ein farbloses Glas, zeigt schwache Rechtsdrehung, wird durch Hefen-Maltoglykase zu d-Glykose und d-Glykoson hydrolysirt, und liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin wieder Maltosazon.

Maltose-p-Bromphenyl-Osazon, $C_{24}H_{30}O_9N_4Br_2$, erhielten Fischer und Armstrong (a. a. O.), indem sie eine alkoholische Lösung von Maltose und p-Bromphenyl-Hydrazin ein bis zwei Tage bei 30 bis 50° stehen liessen; es krystallisirt in hellgelben Nadeln vom Smp. 198°, und löst sich leicht in heissem Alkohol und Aceton, etwas in Essigester, Chloroform, und Benzol, und gar nicht in Aether und Ligroin.

Maltose-p-Nitrophenyl-Osazon, $C_{24}H_{30}N_6O_{13}$, bildet sich nach Hyde (B. 32, 1815) ebenso wie die analoge Verbindung der d-Glykose, der es völlig gleicht; es krystallisirt in rothen Nadeln, die bei 261° unter Zersetzung schmelzen.

Maltose-p-Diamidobenzoësäure,

$$C_6H_3(COOH)<^{NH}_{NH}>C_{12}H_{20}O_{10},$$

entsteht nach Griess und Harrow (B. 20, 281 und 2205) ebenso wie die analoge Verbindung der d-Glykose, wird aber nach Schilling (B. 34, 906) nur bei mehrstündigem rückfliessendem Kochen concentrirter Lösungen der Componenten, und auch dann nur in schlechter Ausbeute erhalten. Sie krystallisirt wasserfrei in Blättchen vom Smp. 235°, zunächst aber meist Krystallwasserhaltig (mit 1 Mol. Wasser) in weissen mikroskopischen Nädelchen, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, gar nicht in Alkohol und Aether lösen, färbt sich nicht mit Eisenchlorid, wirkt nicht reducirend, und liefert Verbindungen mit Säuren und mit Basen, z. B. das amorphe weisse Baryumsalz $(C_{19}H_{25}O_{12}N_2)_2 \cdot Ba$. Verdünnte heisse Alkalien wirken nicht verändernd, Säuren spalten aber 1 Mol. Glykose ab, und ebenso heisse Lösungen von Kaliumpermanganat; im Gegensatze zur analogen d-Glykose-Verbindung wird hierbei eine Dicarbonsäure des Benzimidazols

gebildet, — eine Thatsache, die sich mit den üblichen Formeln nicht leicht vereinbaren lässt; der Versuch, durch Destillation der Verbindung mit Aetzkalk zum Benzimidazol selbst zu gelangen, führte nicht zum Ziele.

Maltose-Cyanhydrin. In Berührung mit Blausäure liefert die Maltose das Nitril der Maltosecarbonsäure, die der Milchzuckercarbonsäure (s. unten) völlig analog ist, und ebenso hergestellt und gereinigt wird wie diese (Reinbrecht, A. 272, 197; N. Z. 29, 274); die Säure selbst, $C_{12}H_{23}O_{11}.COOH$, ist ein farbloser Syrup, und zerfällt bei der Hydrolyse in Traubenzucker und α-Glykoheptonsäure; das Calciumsalz $(C_{13}H_{23}O_{13})_2.Ca$ bildet eine weisse, amorphe Masse.

Dass das Glykosid Lotosin möglicher Weise ein Derivat des Maltosecyanhydrines ist (Dunstan und Henry, N. 84, 26), wurde bereits weiter oben erwähnt.

Maltose-Kalium und -Natrium,

$$C_{12}H_{21}KO_{11} \text{ und } C_{12}H_{12}NaO_{11} + H_2O,$$

erhält man in weissen, in 35procentigem Alkohol leicht löslichen Flocken, beim Versetzen einer kalt gesättigten Lösung von Maltose in 90procentigem Alkohol mit concentrirter Alkalilauge oder Alkali-Alkoholaten (Herzfeld, a. a. O.).

Maltose-Calcium, -Baryum und -Strontium, sämmtlich der Formel $C_{12}H_{20}MeO_{11} + H_2O$ entsprechend, scheiden sich beim Fällen einer wässerigen Lösung von je 1 Mol. Maltose und 1 Mol. Erdalkali-Hydrat mit Alkohol aus; sie lösen sich in Wasser, zerfallen aber bei längerer Berührung mit Wasser, und können auch nicht unverändert getrocknet werden. Die Calciumverbindung giebt beim Kochen ihrer Lösung ein dreibasisches Maltosat, das sich aber rasch unter Bräunung zersetzt. Eine Verbindung mit Magnesia lässt sich nicht darstellen (Herzfeld, A. 220, 210; Z. 33, 55).

Maltose-Eisen, $C_{12}H_{22}O_{11}(Fe_3O_3)_2 + 2H_2O$(?), wird nach Evers (B. 27, 474) ganz ebenso gewonnen wie die analoge Verbindung des Rohrzuckers, und ist eine gänzlich alkalifreie, braune, amorphe, hygroskopische Masse, die sich unterhalb 90°C. völlig klar und unverändert in Maltoselösung auflöst.

Maltose-Blei erhielt Svoboda (Z. 46, 107) als weisse, bei längerem Stehen unter Rosafärbung zersetzliche Masse; aus alkoholischer Lösung wird Maltose durch Bleiessig sehr vollständig

in Gestalt dieser Verbindung ausgefällt (Rolfe und Haddock, Am. 25, 1015).

Doppelsalze mit den Chloriden der Alkalien, mit Borax, und mit anderen Salzen liefert die Maltose nicht (Herzfeld, a. a. O.). Eine Cyankalium-Verbindung erwähnt Schumacher (Chz. 26, 747).

7. Nachweis und Bestimmung der Maltose.

a) Maltose allein.

Zum qualitativen Nachweise der Maltose sind charakteristische Methoden nicht bekannt, da fast alle ihre Reactionen, insbesondere auch die mit α-Naphtol (Molisch, M. 7, 198), sowie mit Resorcin und Fehling'scher Lösung (Fischer und Jennings, B. 27, 1360), völlig jenen des Traubenzuckers und anderer reducirender Zuckerarten gleichen. Mit Ammonium-Molybdat erhält man nach der Vorschrift von Gawalowski (F. 38, 20; N. Z. 42, 36) keine Färbung, mit alkalischer Wismuthlösung einen bräunlichen Niederschlag, über dem eine intensiv gelbe Flüssigkeit stehen bleibt. Nach dem Verfahren von Maquenne (C. r. 112, 799) gewinnt man aus 1 g Maltose bezw. invertirter Maltose 0,11 bezw. 0,55 g Osazon.

Die quantitative Bestimmung der Maltose kann nach der Gährungsmethode Jodlbauer's geschehen (Z. 38, 308), wobei eine Gährdauer von 20 Stunden erforderlich ist. — Auf optischem Wege lässt sich der Gehalt einer Maltoselösung in Procenten wasserfreier Maltose bei t^0 aus der Formel

$$P = \frac{A}{2B} + \sqrt{\frac{A^2}{4B^2} - \frac{100\alpha}{B.l.d}}$$

berechnen, in der die Constanten $A = 140{,}375 - 0{,}095\ t$ und $B = 0{,}01837$ sind, l die Länge des Beobachtungsrohres, und d die Dichte, bezogen auf Wasser von 4° C., bedeutet. Die Concentration c, d. i. die Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung, findet man bis auf $\pm 0{,}05$ g genau, wenn man die bei 17,5° abgelesene Drehung mit 0,362 multiplicirt (Meissl, J. pr. II, 25, 114).

Die Bestimmung mittelst Kupferlösung lässt sich nach Soxhlet's Verfahren ausführen, wobei eine Kochdauer von vier Minuten erforderlich ist; 0,5 g Maltose in einprocentiger Lösung

entsprechen 64,2 ccm unverdünnter, oder 67,4 ccm vierfach verdünnter FEHLING'scher Flüssigkeit, das Reductionsvermögen der Maltose beträgt also unter diesen Umständen für unverdünnte FEHLING'sche Lösung 61 Proc., für vierfach verdünnte 66,8 Proc. von dem des Traubenzuckers. Verdünnung erhöht das Reductionsverhältniss, wie auch WEIN (Chz. 10, R. 22) beobachtete, Kupferüberschuss ist bei Anwendung unverdünnter Lösungen ohne Einfluss, anderenfalls bewirkt er ebenfalls eine geringe Steigerung. Einer Tabelle WEIN's, die für nicht mehr als einprocentige Maltoselösung und für vier Minuten Kochdauer gilt, sind folgende Zahlen für Milligramme Kupfer (x) und Milligramme Maltose (y) entnommen:

x	y	x	y	x	y
30	25,3	130	113,4	230	202,9
40	33,9	140	122,4	240	211,8
50	42,6	150	131,4	250	220,8
60	51,3	160	140,4	260	229,8
70	60,1	170	149,4	270	238,8
80	68,9	180	158,3	280	247,8
90	77,7	190	167,2	290	256,6
100	86,6	200	176,1	300	265,6
110	95,5	210	185,0		
120	104,4	220	193,9		

LUFF berechnete aus diesen Zahlen WEIN's die allgemeine Formel $x = 1{,}1782\,y - 0{,}2182\,y^2$ (C. 93 b, 166), die jedoch nach HOLZNER (C. 93 b, 296) ungenau ist.

Nach LING und BAKER (Chz. 21, 99), sowie TARULLI (G. 26, 485; N. Z. 38, 137) sollte die WEIN'sche Tabelle ganz unrichtige Werthe liefern, da das von SOXHLET angegebene, und von O'SULLIVAN (C. 97, 744) bestätigte Reductionsverhältniss der Maltose um fast 50 Proc. zu niedrig sei. Andere Forscher konnten jedoch diesen Angaben nicht beistimmen. Vielleicht sind die Differenzen auf die Art der Versuchsanstellung zurückzuführen, wie denn z. B. nach GLENDINNING (C. 95 b, 950) aus kalihaltiger FEHLING-scher Lösung viel mehr Kupferoxydul ausfällt als aus natronhaltiger, nach KJELDAHL (N. Z. 37, 13) ein verstärkter Alkaligehalt das Reductionsvermögen der Maltose in fast zehnmal höherem Grade steigert als das der Glykose, nach ELION (R. 15, 16) bei nicht ganz reiner Maltose eine Kochdauer von über zwei

Minuten schon eine merklich erhöhte Abscheidung von Kupferoxydul bedingt, u. s. f.

Einer für die Anwendung der KJELDAHL'schen Arbeitsweise von WOY aufgestellten Tabelle (N. Z. 37, 29; C. 97b, 986) sind folgende Zahlen entnommen:

mg CuO	mg Cu	bei 15 ccm Kupferlösung: mg Maltose	bei 30 ccm Kupferlösung: mg Maltose	bei 50 ccm Kupferlösung: mg Maltose
5	4,0	3,0	—	—
25	20,0	15,1	—	—
50	39,9	30,7	30,8	—
75	59,9	46,9	46,7	—
100	79,9	63,8	62,9	—
125	99,8	81,2	79,3	—
150	119,8	99,6	95,9	99,6
175	139,8	—	113,1	116,8
200	159,7	—	130,5	134,0
225	179,7	—	148,3	151,5
250	199,7	—	166,5	169,1
275	219,6	—	185,1	186,8
300	239,6	—	204,2	204,8
325	259,6	—	238,2	222,9
350	279,6	—	—	241,3
375	299,5	—	—	259,8
400	319,4	—	—	278,4
425	339,4	—	—	297,4
450	359,4	—	—	316,5
475	379,3	—	—	335,7
500	399,3	—	—	355,3
525	419,3	—	—	375,1

Kleine Mengen Maltose lassen sich mittelst FEHLING'scher Lösung auch colorimetrisch nach dem Verfahren von REISCHAUER und KRUIS (Ö. 12, 254) mit gutem Erfolge bestimmen; eine Tabelle hierfür hat WEIN ebenfalls berechnet.

Die OST'sche Lösung ist zur Analyse Maltose-haltiger Flüssigkeiten ebenso geeignet wie zu der Glykose-haltiger; das in 50 ccm der älteren Kupferlösung enthaltene Kupfer wird durch 195 mg Maltosehydrat gerade ausgefällt, und ein Ueberschuss gelösten Kupfers ist dabei ohne Einfluss. Zwischen Milligrammen Kupfer (x), Milligrammen Maltosehydrat (y), und Milligrammen Maltoseanhydrid (y^1) bestehen nach OST (B. 24, 1634) nachfolgende Beziehungen:

x	y	y^1	x	y	y^1	x	y	y^1
50	30,6	29,1	140	83,6	79,4	230	139,8	132,8
60	36,5	34,7	150	89,5	85,0	240	146,7	139,3
70	41,4	39,3	160	95,5	90,7	250	153,7	146,0
80	48,3	45,9	170	101,5	95,5	260	161,0	155,9
90	54,1	51,4	180	107,7	102,3	270	168,7	160,3
100	59,5	57,0	190	114,0	108,3	280	176,7	167,9
110	65,8	62,6	200	120,3	114,3	290	184,9	175,7
120	71,7	68,2	210	126,7	120,3	298,6	195,0	185,2
130	77,6	73,8	220	133,1	126.4			

Bei Anwendung der neueren OST'schen Lösung (Chz. 19, 1785) entsprechen die Milligramme Kupfer (x) folgenden Milligrammen Hydrat (y) und Anhydrid (y^1):

x	y	y^1	x	y	y^1	x	y	y^1
100	60,9	57,9	225	133,5	126,8	350	212,1	201,5
125	75,4	71,6	250	148,5	141,1	375	229,1	217,7
150	89,9	85,4	275	163,7	155,0	400	248,0	235,6
175	104,4	99,2	300	179,2	170,3	425	268,4	255,0
200	118,9	112,9	325	195,4	185,7	435	277,6	263,7

Je 100 ccm der KNAPP'schen und SACHSSE'schen Lösung werden durch 308 bezw. 491 mg Maltose in halbprocentiger, oder durch 315 bezw. 506 mg in einprocentiger Lösung reducirt; 1 g Maltose in einprocentiger Lösung entspricht daher 317,5 ccm der KNAPP'schen und 197,6 ccm der SACHSSE'schen Lösung.

Eine Tabelle zur Bestimmung der Maltose mittelst ammoniakalischer Kupferlösung stellte PESKA auf (Chz. 19, R. 258; Z. 45, 916).

Ueber die Bestimmung der Maltose mittelst Kupfer-Kaliumcitrat-Lösung hat LUFF einige Angaben gemacht (C. 98b, 684).

Alkalische Wismuthlösung ist, unter Benutzung des Niederschlag-Saccharometers von BEHRENDT (B. 36, 3390), wie zur Bestimmung der Glykose (s. in den „Nachträgen"), so auch zu der der Maltose brauchbar; bei Lösungen mit 1,45 bis 2,90 Proc. sind die Ergebnisse zuverlässig, bei geringerem Maltosegehalte (0,10 bis 0,39 Proc.) fallen sie weniger genau aus.

Nach vorheriger Inversion kann Maltose auch in Gestalt von Traubenzucker nach einer der für diesen gültigen Methoden bestimmt werden.

b) Arabinose neben Maltose.

Qualitativ lässt sich Arabinose neben Maltose nach ganz gleicher Art nachweisen wie neben Traubenzucker (s. oben).

Zur quantitativen Bestimmung verfährt man nach TANRET (Bl. III, 27, 392) am besten wie folgt: man löst 5 g des durch Ausziehen mit absolutem Alkohol von den Salzen getrennten, und mit trockenem Essigester extrahirten Zuckergemisches in 5 ccm heissem Wasser, erhitzt im Einschlussrohre 20 Minuten (nicht länger!) mit 6 g Phenylhydrazin auf 100°, zieht nach dem Erkalten den Rest des Phenylhydrazines mit Benzol aus, und lässt die Hydrazone krystallisiren. Extrahirt man ihr Gemenge mit 100 g trockenem Essigester, so geht das Arabinosehydrazon in die Lösung über, man verdampft diese im Vacuum, löst den Rückstand in 60 bis 80 ccm Wasser, erhitzt mit 4 g Benzaldehyd im Einschlussrohre zwei Stunden auf 100°, lässt erkalten, concentrirt auf ein Viertel Volum, zieht mit Aether aus, reinigt mit Thierkohle, und lässt das Filtrat krystallisiren, wobei sich Arabinose abscheidet. Aus dem Rückstande, der nach dem Ausziehen mit 100 g Essigester verblieb, extrahirt man die Reste des Arabinosehydrazones so lange mit Essigester, bis dieser nichts mehr aufnimmt, löst dann in absolutem Alkohol, destillirt diesen ab, und setzt aus dem so gereinigten Maltosehydrazone die Maltose ebenfalls mit Benzaldehyd in Freiheit.

c) Traubenzucker neben Maltose.

Traubenzucker neben Maltose lässt sich qualitativ durch Kupferacetatlösung (BARFOËD'sches Reagens) erkennen, die neutral von Maltose überhaupt nicht, und mit Essigsäure angesäuert erst bei vier Minuten Kochdauer reducirt wird (MAERCKER, L. V. 1877, 301; SIEBEN, Z. 34, 837). Beim Kochen mit Phenylhydrazin giebt die Glykose sogleich, die Maltose aber erst beim Abkühlen einen Niederschlag des Osazones, ausserdem ist das Maltosazon in heissem Wasser viel löslicher als das Glykosazon, lässt sich durch fractionirte Krystallisation von letzterem trennen (FISCHER, B. 17, 583; 20, 831; 23, 2119; GRIMBERT und LEFÈVRE, C. r. 103, 146; BIAL, Pf. 54, 72; HELBING und PASSMORE, C. 93, 399), und zeigt unter dem Mikroskope sehr charakteristische, ganz unverkennbare Formen (ROLFE und HADDOCK, Am. 25, 1015).

Nach BEYERINCK (C. 91, 225) eignen sich in manchen Fällen auch gewisse Leuchtbacterien zur Diagnose; stellt man z. B. Plattenculturen mittelst Photobacterium Pflügeri und Ph. phosphorescens her, deren ersteres nur Traubenzucker vergährt, letzteres aber auch Maltose, so erhält man leicht unterscheidbare und sehr charakteristische Lichtbilder.

Quantitativ kann man Glykose neben Maltose mittelst BARFOËD's Reagens, mittelst FEHLING'scher Lösung (vor und nach der Inversion der Maltose), nach KJELDAHL's Methode (Einwirkung FEHLING'scher Flüssigkeit auf zwei verschieden concentrirte Lösungen), oder nach der Osazon-Methode von LINTNER und KRÖBER (Chz. 19, R. 142; Z. ang. 1896, 336) bestimmen; doch sind diese Verfahren sämmtlich nicht genügend ausgearbeitet. Das Verfahren von TANRET (s. oben) kann für Glykose ebenso wie für Arabinose angewandt werden, und soll gute Resultate geben.

Durch Vergährung kann man den Traubenzucker ebenfalls entfernen, nach HANSEN (C. 88, 1391) mittelst des Saccharomyces Marxianus oder Ludwigii, nach LINDNER (C. 94, 610) mittelst des Sacch. Bailii, nach AMTHOR mittelst des sog. Sacch. apiculatus (H. 12, 558; Chz. 15, 670), nach BANDKE mittelst des Sacch. exiguus oder der Milchzuckerhefe (C. 97, 343); da aber z. B. Sacch. Marxianus nicht immer alle Glykose vergährt (HILL, B. 34, 1383), und Sacch. apiculatus zuweilen auch völlig gährungsfähige und mit Nährstoffen versetzte Lösungen doch nicht in Gährung überführt (HANSEN und ELION, C. 91b, 281), so ist bei solchen Versuchen stets Vorsicht geboten. Mit vollständiger Sicherheit kann man sich aber nach LINDNER und EMMERLING (B. 34, 2207) einer mit Nr. 538 bezeichneten Hefe der Berliner Versuchsbrauerei bedienen, die nur Glykose vergährt, Maltose aber selbst in kleinen Mengen unverändert zurücklässt.

Handelt es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen Maltose und Glykose (0,001 Proc.), oder sehr geringer Mengen Maltose (0,002 Proc.) neben viel Glykose (1 Proc.), so stellt man nach GRIMBERT (J. ph. VI, 17, 225) zunächst die Osazone dar, trocknet ihr mit Wasser und Benzol gründlich ausgewaschenes Gemisch, und verreibt es mit möglichst wenig kaltem wässerigem 50 procentigem Aceton, worauf aus dem Filtrate das Maltosazon auskrystallisirt. Auch kann man das Osazongemisch zunächst mit möglichst wenig Wasser fünf Minuten auskochen, und das Maltosazon, das vorwiegend in Lösung geht und beim Erkalten auskrystallisirt, erst dann wie angegeben mit Aceton behandeln.

d) Mannose und Galaktose neben Maltose.

Qualitativ lässt sich Mannose nach dem Verfahren von BOURQUELOT und HÉRISSEY (C. r. 129, 339) als Hydrazon nachweisen, und Galaktose durch Ueberführung in Schleimsäure.

Zur quantitativen Bestimmung empfiehlt TANRET sein oben geschildertes Verfahren, das auch bei gleichzeitiger Gegenwart mehrerer Monosen anwendbar bleibt, und unter Umständen deren weitere Trennung gestattet.

e) Fruktose und Invertzucker neben Maltose.

Zum qualitativen Nachweise der Fruktose kann eine der für sie (und andere Ketosen) charakteristischen Farbenreactionen dienen, oder sicherer die Abscheidung als Methylphenyl-Osazon.

Die quantitative Bestimmung nach TANRET's Methode ergiebt nur annähernd richtige Ergebnisse.

f) Rohrzucker neben Maltose.

Qualitativ lässt sich Maltose neben Rohrzucker mittelst einer neutralen Lösung von basisch kohlensaurem Kupfer in Seignettesalz nachweisen, da aus einer solchen nur die Maltose beim Kochen Kupferoxydulhydrat ausscheidet.

Quantitativ ist Rohrzucker neben Maltose nach der optischen Inversionsmethode bestimmbar; die Inversion kann nach CLERGET's Methode geschehen, die die Maltose nicht verändert (LINDET, Bl. Ass. 11, 427; JALOWETZ, Z. ang. 1895, 208), aber auch mittelst reinen Invertins, wobei die Maltose gleichfalls unangegriffen bleibt (KJELDAHL, Ö. 10, 879; HANSEN, C. 88, 1391).

Die Kupfermethode nach SOXHLET, oder in der colorimetrischen Modification von KRUIS (a. a. O.) ist ebenfalls anwendbar, doch ist die Veränderung, die das Reductionsvermögen der Maltose durch die Gegenwart des Rohrzuckers erleidet, bisher nicht festgestellt (HERZFELD, Z. 35, 395). Nach HERZFELD (a. a. O.) kann man auch die Reductionsvermögen der Zuckerlösung vor und nach der Inversion mit 5 Proc. Oxalsäure (bei zwei Stunden Kochdauer) ermitteln, und deren Differenz auf Invertzucker bezw. Rohrzucker berechnen; der oben erwähnte Fehler wird sich jedoch hierbei im selben Sinne bemerkbar machen.

Die Bestimmung von Maltose neben Rohrzucker mittelst Saccharomyces Marxianus oder Ludwigii, die nur den letzteren zu vergähren vermögen, ist nach HANSEN (a. a. O.) gleichfalls möglich; nur die Maltose, nicht aber den Rohrzucker, vergährt BEYERINCK's Schizosaccharomyces octosporus (Chz. 18, R. 205).

g) Maltose neben Rohrzucker und Traubenzucker.

Genaue Verfahren zur Bestimmung von Maltose neben Rohrzucker und Trauben- oder Invertzucker sind nicht bekannt; die für Gemische von Milchzucker mit diesen Zuckerarten ausgearbeiteten Annäherungsmethoden (s. unten) sind aber auch hier anwendbar (HERZFELD, Z. 35, 395). Nach KORN (C. 97, 343) bestimmt man z. B. a) das directe Reductionsvermögen der gegebenen Lösung, b) das Reductionsvermögen nach Inversion der Saccharose durch Invertin, c) das Reductionsvermögen nach Inversion von Saccharose und Maltose durch Kochen mit verdünnten Säuren, wobei dann a die Glykose + Maltose ergiebt, a — b die Saccharose, und c — a — b den Traubenzucker. Die oben erwähnten Fehlerquellen machen sich natürlich auch hier geltend.

h) Maltose neben Dextrin.

Alles betreffs des qualitativen Nachweises von Glykose neben Dextrin und anderen Stoffen Gesagte trifft auch für jenen der Maltose zu; nach CUISINIER (S. ind. 23, 325) besitzt aber die Maltose ein bedeutend grösseres Diffusionsvermögen als der Traubenzucker, und lässt sich daher leichter als dieser auf dialytischem Wege vom Dextrine trennen. Auf die bereits erwähnte grosse Schwierigkeit, Maltose in Gestalt ihres Osazones aus Dextrin-haltigen Lösungen abzuscheiden und als solche zu identificiren, wird noch bei Besprechung der Isomaltose zurückzukommen sein.

Quantitativ kann Maltose neben manchen Dextrinen, z. B. den sog. Maltodextrinen, mittelst gewisser Hefenarten bestimmt werden, es vergährt z. B. die Hefe „Saaz“ allein die Maltose, Hefe „Frohberg“ bei nicht zu niedriger Temperatur aber auch die Maltodextrine (REINKE, Chz. 15, 9; IRMISCH, C. 91, 249; WINDISCH, C. 92, 612); nach PRIOR und WEIGMANN (Z. ang. 1900, 468) verhalten sich aber sowohl die genannten als auch andere Hefen, je nach den Versuchsbedingungen, und je nach der Natur

der vorhandenen Dextrine, ausserordentlich verschieden, und die Gährungen verlaufen, auch wenn sie eintreten, keineswegs stets quantitativ. Derartige, namentlich für die Beurtheilung des Handelsmalzes und der Bierwürzen sehr wichtige Bestimmungen bieten daher immer noch ungewöhnliche Schwierigkeiten (PRIOR, Z. ang. 1902, 455).

Schizosaccharomyces Pombe und Logos scheinen nach DELBRÜCK (Chz. 19, 346) sowie nach PRIOR und WEIGMANN (a. a. O.) alle Dextrine vergähren zu können, die Gährung verläuft aber nur sehr langsam und träge; rasch und vollständig sollen hingegen sämmtliche Umwandlungsproducte der Stärke durch eine als Hefenrasse II bezeichnete Brennereihefe der Berliner Versuchsbrauerei vergohren werden.

i) Maltose neben Dextrin und Traubenzucker.

Genauere Methoden zur Bestimmung von Maltose neben Glykose und Dextrin sind nicht bekannt. KJELDAHL (Ö. 10, 879), LÉGIER (Bl. Ass. 8, 23), und GRÉGOIRE (Bl. Ass. 16, 26) haben die Mengen dieser Stoffe aus den Drehungen und Reductionsvermögen der Lösung vor und nach der Inversion zu berechnen gesucht, dabei aber vorausgesetzt, dass dem „Dextrin“ ein stets constantes Rotations- und kein Reductionsvermögen zukomme, welche Annahmen aber in Wirklichkeit beide nicht zutreffen. WILEY (N. 46, 175; N. Z. 9, 289) empfahl, die Zuckerarten durch Kochen (zwei bis drei Minuten) mit überschüssiger alkalischer Cyanquecksilberlösung [120 g $Hg(CN)_2$ und 25 g Kalihydrat im Liter] zu zerstören, das allein verbleibende Dextrin polarimetrisch zu bestimmen, und aus den Grössen dieser und der ursprünglichen Polarisation, sowie aus dem anfänglichen Reductionsvermögen, auf die Mengen der einzelnen Zuckerarten zurückzuschliessen; da aber auch hier angenommen wird, dass dem Dextrine kein Reductions-, dagegen ein constantes Drehungsvermögen zukomme, und dass das schliesslich verbleibende Dextrin mit dem, vor dem Kochen mit dem Quecksilbercyanid vorhanden gewesenen identisch sei, da ferner unter den von WILEY angegebenen Bedingungen eine vollkommene Zerstörung der Maltose nachweislich nicht gelingt, so ist auch diese Methode ungenügend (SIEBEN, Z. 34, 850; WILSON, F. 30, 672). Ob eine von EFFRONT (Mon. IV, 1, 513) vorgeschlagene Modification, nämlich die Zerstörung der Zuckerarten durch Kochen mit unterchlorigsaurem Natrium,

sie mit Vortheil ersetzen kann, bleibt vorerst dahingestellt. Unsicher erscheint auch eine Angabe von LINTNER und KRÖBER, der gemäss die Glykose nach der von ihnen ausgearbeiteten Osazon-Methode bestimmbar sein soll (Z. ang. 1896, 336).

Ist neben den genannten Kohlenhydraten auch noch Rohrzucker vorhanden, so kann man dessen Menge nach JAIS (C. 93 b, 893) annähernd (?) ermitteln, indem man die Reductionsvermögen der Lösung vor und nach der Inversion feststellt, und deren Differenz auf Invertzucker bezw. Rohrzucker berechnet. Sind jedoch, wie z. B. in Bierwürzen, noch andere Stoffe zugegen, die in Folge der Einwirkung der Salzsäure bei der Inversion reducirend, oder stärker reducirend werden, so führt diese Methode zu völlig unbrauchbaren Resultaten (AMTHOR, Z. ang. 1895, 210). In solchen Fällen lässt sich die Menge des Rohrzuckers nach KORN (C. 97, 343) wenigstens ungefähr bestimmen, indem man die mit feinem Sand verriebenen Extracte wiederholt mit absolutem Alkohol auslaugt (?).

G. Die Isomaltose.

Ueber keine andere Zuckerart herrscht nach fast jeder Richtung hin so vollständige Unsicherheit, als über die Isomaltose. Wie FISCHER schon 1895 hervorhob, wurde dieser Name von ihm ursprünglich nur jener Zuckerart zuertheilt, die er bei der Condensation von Traubenzucker mit Salzsäure beobachtete (B. 23, 3687); von anderen Forschern der nämlichen und der späteren Zeit sind jedoch als „Isomaltose" auch Kohlenhydrate völlig verschiedener Herkunft angesprochen worden, die sie entweder im Pflanzen- und Thierreiche unmittelbar vorgefunden, oder doch durch Hydrolyse pflanzlicher und thierischer Stoffe erhalten haben wollen, und es liegen hierüber eine grosse Anzahl sehr bestimmt lautender Angaben vor. Diese werden indessen von einigen Forschern in ebenso bestimmter Weise als völlig unrichtig bezeichnet, während Andere zwar zugeben, dass die betreffenden Stoffe Isomaltose in mehr oder minder grossen Mengen enthalten mögen, aber bestreiten, dass dieses in irgendwie bindender Form bewiesen sei. Angesichts solcher Umstände, sowie der im Einzelnen weiter unten zu erörternden Unsicherheit der diagnostischen Kennzeichen (Rotation, Gährungsvermögen, Osazonbildung, u. s. f.), ist eine kritische Sonderung der sich widersprechenden Behauptungen zur Zeit unmöglich, und man darf zwar vermuthen, dass die einen

oder anderen, nicht selten auch alle beiden Parteien, im Unrechte seien, kann aber, ohne die Vornahme neuer eingehender Untersuchungen abzuwarten, ihre Befunde nicht ohne weiteres als falsch verwerfen. Im Nachstehenden sind daher sämmtliche vorliegende Angaben berücksichtigt worden; mit Ausnahme der auf FISCHER's Isomaltose bezüglichen, sind sie jedoch fast alle als zweifelhaft anzusehen, was an dieser Stelle ausdrücklich hervorgehoben sei.

1. Vorkommen, Entstehung, Darstellung.

Vorkommen. Schon in kräftig entwickeltem Grünmalze scheint, in Folge der Einwirkung der diastatischen Enzyme auf die in gewissen Geweben des Keimlinges auftretende transitorische Stärke, Isomaltose vorhanden zu sein, die aber so rasch weiteren Umsetzungen unterliegt, dass es bisher nicht gelungen ist, sie mit vollkommener Sicherheit zu erkennen oder gar abzuscheiden (LINTNER, Chz. 17, R. 36). Auch nach SCHIFFERER (N. Z. 29, 167; C. 92b, 1011) und nach JALOWETZ (Chz. 18, R. 39) ist das Vorkommen der Isomaltose im gewöhnlichen Malze noch unerwiesen, und dies gilt ebenso auch für das lufttrockene Gerstendarrmalz (EHRICH, Chz. 18, R. 70); dagegen enthalten die wasserlöslichen Kohlenhydrate des Caramelmalzes bedeutende Mengen Isomaltose, nach PRIOR und WEIGMANN (C. 94, 352) 25,57 Proc., neben 54,12 Proc. Dextrin, 19,07 Proc. Maltose und Invertzucker, und 4,24 Proc. Rohrzucker. Nach LINTNER (Chz. 15, R. 242; 16, R. 15), AMTHOR (C. 92, 610), und DÜLL (Chz. 16, 1178) findet sich ferner Isomaltose, als Product des Maischprocesses, in der Bierwürze und im Biere, als dessen charakteristische Zuckerart, die auf Aroma, Süsse, und Vollmundigkeit von besonderem Einflusse sei, sie diese Forscher ansehen zu sollen glaubten; in der Bierwürze schätzten sie den Gehalt an Isomaltose und Dextrin auf etwa 25 Proc. des Gesammtzuckers, im Biere auf etwa 25 bis 30 Proc. des Extractes, und im Extracte Münchener Bieres fand DÜLL sogar 25 Proc. Isomaltose, neben 45 bis 50 Proc. Dextrin, 6 Proc. Maltose, und 4 bis 5 Proc. Traubenzucker und Fruktose. Von anderer Seite wurden diese Angaben theils als der Bestätigung bedürftig bezeichnet, theils als ganz unzutreffend zurückgewiesen.

Das sog. „Gallisin“, das SCHMITT und COBENZL (B. 17, 1000 und 2456) im Gährungsrückstande des käuflichen Stärkezuckers

entdeckten, und das bis 25 Proc. vom Gewichte des letzteren betrug, ist nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 3075) mit der Isomaltose identisch, oder besteht wenigstens zum weitaus grössten Theile aus Isomaltose, da es nach BORNTRAEGER (C. 87, 219), MADER (C. 90b, 233), und OST (Chz. 19, 1507) jedenfalls kein einheitlicher Körper ist. Möglicherweise war auch die von SIEBEN (Z. 34, 837) und anderen Forschern im Stärkesyrup zu 15 bis 48 Proc. aufgefundene „Maltose" in Wirklichkeit ganz oder theilweise Isomaltose, wie dies auch VOGEL (Chz. 19, 451) und DIERSSEN (Z. ang. 1903, 122) annehmen, während HÖNIG das Vorhandensein eines solchen Zuckers überhaupt bestreitet, und nur das verschiedener Dextrine zugiebt (Ö. 31, 894), ROLFE und HADDOCK aber einen gewissen Procentsatz Maltose mit Sicherheit nachgewiesen zu haben behaupten (Am. 25, 1015). In den Syrupen, die bei der Einwirkung heissen Glycerins auf Stärke entstehen, ist nach ZULKOWSKY und FRANZ (C. 94b, 918) ebenfalls Isomaltose vorhanden, nach OST (a. a. O.) aber nur ein Gemenge von Dextrinen, die anscheinend Glycerin gebunden enthalten.

Im Thierreiche dürfte Isomaltose ebenfalls sehr verbreitet sein, da sie in engen Beziehungen zum Glykogen steht (s. unten); sie findet sich im normalen Harne (BAISCH, H. 19, 364 und 20, 248; LEMAIRE, H. 21, 442; REINBOLD, Pf. 91, 35; PAVY, J. of physiol. 26, 282; s. PORCHER, Chz. 27, 576), im diabetischen Harne (ROSIN und ALFTHAN, Chz. 24, R. 238), im Muskel (PAVY, a. a. O.; PANORMOFF, H. 15, 596), im Blutserum (PAVY, a. a. O.; s. LÉPINE und BOULUD, C. r. 126, 610 und 133, 138), und in der Leber (RÖHMANN und SPITZER, C. 94, 321; KÜLZ und VOGEL, C. 94b, 1051). In mehreren dieser Fälle sollen jedoch Verwechslungen mit Derivaten der Mucine oder der Glykuronsäure vorliegen (SALKOWSKI, C. 94, 334; MAYER, H. 32, 518).

Entstehung. Nach FISCHER (B. 23, 3687; Z. 41, 210) entsteht Isomaltose in reichlicher Menge aus Traubenzucker, wenn man eine Lösung von 100 g Glykose in 400 g kalter rauchender Salzsäure 15 Stunden bei 10 bis 15° erhält, hierauf 4 kg absoluten Alkohol zufügt, vom Niederschlage abfiltrirt, und das Filtrat mit viel Aether versetzt; die mit Alkohol und Aether gewaschene und abgepresste Fällung löst man in Wasser, neutralisirt vorsichtig mit Soda, treibt Alkohol und Aether durch schwaches Anwärmen aus, vergährt in der auf 30° abgekühlten Lösung den Traubenzucker mittelst Hefe, löst den Rest des Rohproductes (30 bis

35 g) in Wasser (150 g), neutralisirt genau mit Soda, erhitzt mit Phenylhydrazin (30 g) und 50 procentiger Essigsäure (20 g) 1¼ Stunden auf dem Wasserbade, filtrirt siedend vom ausfallenden Glykosazone (2 bis 3 g) ab, und lässt das Filtrat erkalten; hierbei scheidet sich das Osazon der Isomaltose ab, und kann durch Absaugen auf der Pumpe, Aufstreichen auf porösen Thon, und Auskochen mit siedendem Wasser (100 ccm) leicht gereinigt werden. Da Brown und Morris (N. 72, 45) sowie Ost (Chz. 19, 1507) die Angaben Fischer's in Zweifel zogen, so stellte dieser weitere Untersuchungen an (B. 28, 3024), die zwar zu keiner völligen, aber doch zu einer noch weitergehenden Reinigung der Isomaltose (mittelst Gährung durch Hefe und Dialyse) führten, und deren Richtigkeit dann auch Ost bestätigte (Chz. 20, 762); nach Ost lässt man am besten 1000 g Traubenzucker (860 g Trockensubstanz enthaltend), oder auch Maltose, mit 1000 g Wasser und 500 g Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur vier bis fünf Monate unter öfterem Umschütteln stehen, neutralisirt die verdünnte bräunliche Lösung mit Calciumcarbonat, lässt das auf 10 bis 12° Bx. concentrirte Filtrat mit 860 g abgepresster Reinhefe (die man in zwei Hälften zusetzt) drei Tage bei 20 bis 25° gähren, neutralisirt abermals, dickt das Filtrat bis zur beginnenden schwachen Bräunung ein (nicht weiter!), und fällt 900 ccm erst mit sechs Litern absolutem Alkohol und weiterhin mit neun Litern Aether; durch Fractioniren mit Alkohol von 85 Proc. ergeben beide Fällungen Isomaltose. — Starke Phosphorsäure reagirt in der nämlichen Weise wie Salz- oder Schwefelsäure (Lobry de Bruyn und van Ekenstein, R. 22, 165).

Durch Einwirkung von starken Säuren auf Stärke entsteht (wesentlich wohl aus dem primär gebildeten Traubenzucker) nach Scheibler und Mittelmeier (B. 24, 301) ebenfalls Isomaltose, und zwar nur wenig, wenn man bloss bis zur beginnenden Bildung von Glykose hydrolysirt, viel hingegen, wenn man andauernd mit Säure kocht, oder unmittelbar 50 g reinen Traubenzucker mit 500 ccm 2½ procentiger Schwefelsäure 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; Chlorzink, Chloraluminium, und Chlorcalcium scheinen concentrirte Glykoselösungen in analoger Weise zu condensiren, und die Isomaltose ist daher hauptsächlich als Rückbildungsproduct aufzufassen, übereinstimmend mit der schon weiter oben erörterten Anschauung von Wohl (B. 23, 2102), der durch Erhitzen von 10 g Glykose mit 50 ccm einprocentiger Schwefelsäure zuerst derartige hochpolarisirende Dextrin-

ähnliche Stoffe erhielt. Von dem als Maltose angesprochenen Theile des mittelst Säuren hergestellten Stärkezuckers und Stärkesyrups ist deshalb anzunehmen, dass er mindestens zu einem grossen Theile durch Reversion entstandene Isomaltose sei, und das Nämliche dürfte für die „Maltose“ zutreffen, die GRIMAUX und LEFÉVRE erhielten, als sie einen Theil Traubenzucker mit acht Theilen starker Salzsäure in der Luftleere auf dem Wasserbade destillirten (C. r. 103, 146). Bei der Behandlung von Cellulose mit concentrirter Schwefelsäure soll nach STORER ebenfalls Isomaltose gebildet werden (C. 1900 b, 1069).

Die Behauptung von LINTNER und DÜLL (B. 26, 2533; 28, 1523), dass erhebliche Mengen Isomaltose (35 bis 40 Proc.) auch durch Einwirkung von Oxalsäure auf Stärke entstünden, wurde von verschiedenen Forschern, u. a. auch von OST, zunächst in Zweifel gezogen (s. unten), später aber durch eine in OST's Laboratorium ausgeführte Untersuchung von DIERSSEN (Z. ang. 1903, 122) als durchaus zutreffend erwiesen; als Ergebniss einer höchst langwierigen und schwierigen Fractionirung mittelst Alkohol und Methylalkohol von allmählich steigender Concentration, wurde thatsächlich eine von Glykose und Maltose freie Isomaltose erhalten (s. unten).

Wie HILL angab (C. 98 b, 633), wird durch die Maltoglykase der Hefe, und auch durch die sogen. Taka-Diastase aus Aspergillus oryzae (Chz. 25, 602), Traubenzucker in concentrirter Lösung theilweise in Maltose zurückverwandelt, woraus es sich erklärt, dass diese durch derlei Enzyme nie völlig invertirt wird, und dass die Inversionsproducte „hindernd“ wirken; von der d-Glykose oder von der Maltose ausgehend, gelangt man unter gegebenen Verhältnissen stets zum selben Gleichgewichtszustande beider Zucker, und die Menge der hydrolysirten Maltose in diesem ist, wenn die ursprünglichen Concentrationen 40, 20, 10, 4, und 2 betrugen, etwas mehr als 85, 90,5, 94,5, 98, und 99 Proc. Diese Reaction, die nach POMERANZ (M. 23, 752) nach dem Gesetze der Massenwirkung, und mit einem zwischen 35 bis 40° C. constanten Geschwindigkeits-Coëfficienten (im Mittel $K = 20,3$) verläuft, führt aber nach EMMERLING (B. 34, 600) nicht zur Maltose, sondern zur Isomaltose; die von HILL gegen diese Behauptung erhobenen Einwände (B. 34, 1830) hat EMMERLING zurückgewiesen (B. 34, 2206), und in einer späteren Arbeit (Pr. S. 19, 99) giebt HILL allerdings zu, dass neben einem Zucker, der anscheinend Maltose sei, in überwiegender Menge eine andere

Biose auftrete, die Revertobiose (s. diese). ARMSTRONG (N. 86, 166) ist der Meinung, dass bei derlei biologischen Synthesen stets Isomere der Ausgangsproducte entstünden, doch liegen hierüber kaum schon ausreichende Erfahrungen vor.

Durchaus strittig ist die Frage, ob bei der Umwandlung von Stärke durch Enzyme überhaupt Isomaltose entstehe, und ob, wenn dies der Fall ist, Identität der Substanz mit der FISCHER'schen anzunehmen sei. Nach LINTNER (Chz. 16, R. 15), SCHIFFERER (a. a. O.), PRIOR (Z. ang. 1892, 312 und 872), ALBERT (C. 94, 1131), sowie LING und BAKER (N. 71, 71) ergiebt die Einwirkung von Diastase auf Stärke, in nicht allzu grossem Ueberschusse, und bei hoher Temperatur (67 bis 69, ja 70° C.), neben einem nicht reducirenden und nicht vergährbaren Dextrine, wesentlich, primär vielleicht sogar ausschliesslich Isomaltose, die die Diastase nur dann vollständig (?) in Maltose weiter verwandelt, wenn sie in grösserer Menge lange Zeit hindurch mit ihr in Berührung bleibt; während dieser Umsetzung ist eine Veränderung der Rotation nicht wahrzunehmen, wohl aber eine Zunahme des Reductionsvermögens, da der Maltose stärkere reducirende Eigenschaften zukommen als der Isomaltose. Diastase, in grossem Ueberschusse auf Stärke einwirkend, liefert nach PRIOR (a. a. O.) neben Isomaltose mehrere (zwei?) Dextrine, und führt diese bei ausreichender Zeitdauer vollkommen in Maltose über; die Isomaltose wird jedoch von der Diastase erst dann weiter verändert, wenn Stärke und ihr näher stehende Verbindungen nicht mehr vorhanden sind. LINTNER und DÜLL (B. 26, 2533; Chz. 17, 1340) lassen, wie schon weiter oben erwähnt, aus der Stärke hinter, zum Theil aber auch neben einander, mindestens drei Dextrine, Isomaltose, und zuletzt Maltose hervorgehen, und die Isomaltose stets vor der Maltose auftreten; nach der Theorie von SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 26, 2930) sind es die zu Beginn der Reaction entstehenden, leicht weiter hydrolysirbaren Dextrine, denen die Isomaltose im Wesentlichen entstammt.

Durch die im Blutserum, in der Leber, u. s. f. vorkommenden Enzyme thierischen Ursprungs (s. oben), soll Stärke ebenfalls in Isomaltose verwandelt werden, und mittelst eines im Dotter des Hühnereies auftretenden Enzymes wollen MÜLLER und MASUYAMA binnen 24 Stunden sogar bis 45 Proc. dieses Zuckers erhalten haben (Biol. 39, 542). Mit besonderer Leichtigkeit führt das Enzym des Blutserums und der Lymphe Stärkekleister bei längerer Einwirkung in Isomaltose und Glykose über (RÖHMANN,

C. 94, 321); menschlicher Parotiden-Speichel, bei 40° 36 Stunden auf fünfprocentigen Stärkekleister einwirkend, liefert nach KÜLZ und VOGEL (Biol. 31, 181) viel Isomaltose, und ebenso verhält sich der Bauchspeichel des Hundes, und der Pankreassaft des Rindes; gemischter menschlicher Speichel ergiebt in kleiner Menge und bei kurzer Berührungszeit viel Isomaltose neben wenig Maltose, in grosser Menge aber, und bei längerer Berührungsdauer, etwa gleiche Theile Isomaltose und Maltose neben Traubenzucker.

Nach OST (Chz. 19, 1504 und 20, 762), ULRICH (Chz. 19, 1527), JALOWETZ (Chz. 19, 2003), PRIOR (C. 96b, 86), HILGER und KÜNNMANN (C. 96b, R. 476), LING und BAKER (Chz. 21, 99), BROWN und MORRIS (N. 72, 45), POTTEVIN (Chz. 23, R. 348), HÖNIG (Ö. 31, 894), u. s. f., sind alle die vorgenannten Behauptungen unzutreffend: was als Isomaltose bezeichnet wurde, ist nichts Anderes als ein wechselndes Gemisch von Maltose und Dextrinen, das durch Fractionirung, Vergährung, u. s. w., auch wieder mit mehr oder weniger Erfolg in diese Componenten zerlegt werden kann. Gerade der entgegengesetzten Ansicht sind LINTNER und DÜLL (a. a. O.), SCHIFFERER (a. a. O.), und LINTNER (C. 95b, 439; Chz. 21, 752): nach diesen Forschern sind die Amyloine, Maltodextrine, u. dergl., wechselnde, wenn auch unter gegebenen Umständen annähernd constante Gemenge aus Isomaltose und Dextrinen, und die Gegner dieser Anschauung, die nur im Verneinen einig sind, im Uebrigen aber in ihren Ansichten über Natur und Menge der angeblich mit der Maltose vermischten Dextrine völlig aus einander gehen, haben verabsäumt, die Reinigungsoperation lange und gründlich genug fortzuführen.

Nach SYNIEWSKI (A. 309, 282; C. 1902b, 984) ist die Entstehung einer Isomaltose aus Stärke zweifellos, doch unterscheidet sich diese von jener FISCHER's, wie denn schon LINTNER und DÜLL (B. 26, 2535) zwar die Identität der Osazone constatirten, jene der Zucker aber noch als der Nachprüfung bedürftig bezeichneten. Behandelt man nach SYNIEWSKI Stärke, — in deren Molecül $(C_6H_{10}O_5)_{36}$ verschiedene C_6- und C_{12}-haltige Kerne, durch Bindungen verschiedener Haftstärke verknüpft, vorhanden sein sollen —, in verkleistertem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur mit frischem, oder mit andauernd (bis etwa acht Tage lang) auf 78° erwärmtem Malzauszuge, so entstehen zwei Dextrine, $C_{72}H_{124}H_{62}$, bezw. $C_{24}H_{42}O_{21}$, und ersteres soll bei dreiwöchentlicher Berührung mit Diastase in die „Dextrinose“ genannte Art der Isomaltose übergehen, letzteres mit frischem

Malzauszuge leicht und rasch in gleiche Theile Maltose und „Dextrinose“ zerfallen. Die Dextrinose erklärt SYNIEWSKI für identisch mit LINTNER's Isomaltose; die angegebenen Eigenschaften (s. unten) stimmen aber keineswegs überein.

Aus Glykogen wird Isomaltose (bis 10 Proc.) durch verdünnte Säuren gebildet, z. B. beim Kochen mit Oxalsäure unter Druck (CREMER, Biol. 31, 181); pflanzliche Diastasen, Ptyalin, und Pankreatin ergeben aus dem Leber- und Muskel-Glykogen ebenfalls Isomaltose, neben Maltose und d-Glykose (KÜLZ und VOGEL, Biol. 31, 108), und in gleicher Weise scheint sich das Enzym des Blutserums und der Lymphe zu verhalten (HAMBURGER, Pf. 60, 453).

Darstellung. Nach LINTNER und DÜLL (Z. ang. 1892, 263; B. 26, 2540) rührt man 250 g reinste Stärke mit 500 ccm Diastaselösung (0,5 g Rohdiastase enthaltend), oder mit 250 ccm eines durch einstündiges Ausziehen von einem Theile Luftmalz mit vier Theilen Wasser bereiteten Extractes an, trägt in zwei Liter Wasser von 75° ein, fügt nach erfolgter Verflüssigung noch 0,5 g Diastase zu, und erhält drei Stunden bei 69 bis 70°, bis Jod keine Reaction mehr giebt, und die Drehung $\alpha_D = +143^0$ beträgt. Man concetrirt nun zum Syrup, dessen Trockensubstanz man mittelst einer Brixspindel misst, sättigt mit Alkohol von 80 Proc., giesst in so viel heissen Alkohol ein, dass je zehn Theile Alkohol von 80 Proc. auf einen Theil Trockensubstanz kommen, filtrirt die erkaltete klare Flüssigkeit ab, entfernt den Alkohol durch Destillation, vergährt aus der 20 procentigen Lösung des Rückstandes mittelst Presshefe (2 Proc. der Trockensubstanz) die Reste der Glykose und Maltose, filtrirt nach 20 Stunden ab, concentrirt die mit Blutkohle behandelte Lösung zum Syrup, fällt mit so viel heissem Alkohol von 85 Proc., dass auf 5 g (besser aber auf 3 g) Trockensubstanz mindestens 100 ccm kommen, lässt erkalten, concentrirt das Filtrat abermals zum Syrup, und fällt diesen wieder mit heissem Alkohol, jedoch mit 90 procentigem. Das erkaltete Filtrat enthält nunmehr bloss Isomaltose und Spuren Dextrin, die man durch sorgfältiges Fractioniren mit absolutem Alkohol entfernen kann, und es verbleiben schliesslich etwa 20 Proc. von der Stärke-Trockensubstanz an Isomaltose.

Man kann aber auch unmittelbar den Isomaltose-haltigen Rohsyrup in heisser 10- bis 20 procentiger Lösung wiederholt mit Alkohol von 85 bis 90 Proc. behandeln, wobei das Dextrin und die Hauptmenge der Maltose entfernt wird, und die Drehung auf

etwa $\alpha_D = +140^0$ sinkt; man concentrirt dann zum Syrup, löst diesen in heissem Methylalkohol, fügt unter Schütteln absoluten Alkohol zu, bis eine kleine Fällung entsteht (von α_D etwa $= +150^0$), behandelt das Filtrat in gleicher Weise, und fährt so fort, bis eine Probe ein Osazon liefert, das, zweimal fractionirt krystallisirt, einen bei oder nahe bei 150° liegenden Schmelzpunkt zeigt, der die gänzliche Entfernung der Maltose andeutet.

Vortheilhafter ist es nach SCHIFFERER (a. a. O.), eine von BROWN und MORRIS angegebene Methode in folgender Modification zu benutzen: Der Kleister von 500 g reiner Stärke wird mit vier Litern Wasser versetzt, und bei 65 bis 68° unter fortwährendem Umrühren 50 Minuten lang mit 0,416 g Diastase digerirt; nach dem Aufkochen wird das Filtrat zum Syrup eingedickt, dieser heiss in so viel heissen absoluten Alkohol eingegossen, dass das Gemenge mindestens 90 Proc. Alkohol enthält, die Masse zwei Tage lang rückfliessend im Wasserbade gekocht, und nach dem Filtriren und Abdestilliren des Alkohols unter Zusatz von etwas Wasser zum Syrup verdampft. Dieser besteht sogleich aus fast reiner Isomaltose, und die schwierige und umständliche Trennung dieser Zuckerart von der Maltose (durch Gährung und fractionirte Fällung) wird vollständig vermieden, da die Diastase, wenn sie bei 70° oder nahe bei 70° auf Stärke einwirkt, Maltose überhaupt nicht erzeugt.

Endlich kann man nach LINTNER und DÜLL (B. 28, 1531) 120 g Stärke mit 400 ccm 65° warmem Wasser und 200 ccm fünfprocentiger Oxalsäurelösung anrühren, verkleistern, und durch einstündiges Erhitzen im Dampftopfe bei 1,5 Atmosphären verzuckern, wobei man, neben viel Dextrin, 35 bis 40 Proc. Isomaltose erhält.

Nach OST (Chz. 19, 1504) sind diese Angaben sämmtlich völlig unrichtig, keine der angegebenen Darstellungsweisen ergiebt wirkliche Isomaltose, und das Fractioniren mit Alkohol und Methylalkohol führt zu keinem brauchbaren Resultate. Wie immer man auch arbeiten mag, erhält man aus allen Fractionen nie etwas Anderes als Maltose und d-Glykose (neben etwas Rohrzucker und Fruktose, falls diese im Malzauszuge anwesend waren), und muss hiernach schliessen, dass LINTNER's Isomaltose gar nicht existirt. Dem gegenüber verweist LINTNER (Chz. 21, 752) auf seine positiven Ergebnisse, und wenn es ihm bisher nicht gelungen sei, die Isomaltose völlig zu reinigen, so hätten seine Gegner es nicht einmal erreicht, sie zu fassen, da sie die Reinigungs-Operationen

nicht richtig ausgeführt, oder nicht lange genug fortgesetzt hätten; die später unter OST's Leitung ausgeführte Arbeit von DIERSSEN (Z. ang. 1903, 122), spricht, wie bereits oben angegeben, für die Richtigkeit der LINTNER'schen Angaben, und für die Existenz der LINTNER'schen Isomaltose.

2. Physikalische Eigenschaften.

Die Isomaltose hat nach LINTNER die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, die auch ihre Moleculargrösse darstellt. Aus Methylalkohol kann sie sich zuweilen in harten Krystallen abscheiden; absoluter Alkohol fällt sie manchmal in weissen Flocken, meistens aber als zähen weissen Syrup, der bei längerem Stehen unter absolutem Alkohol zu einer amorphen, festen, glasigen und zerreiblichen, vom Alkohol nicht ohne Zersetzung zu befreienden Masse erhärtet. Aus wässeriger Lösung durch absoluten Alkohol gefällt, mit Alkohol und Aether gewaschen, und im Vacuum getrocknet, bildet die Isomaltose ein amorphes, lockeres, schneeweisses Pulver von neutraler Reaction und sehr süssem Geschmacke; sie ist äusserst hygroskopisch, löst sich sehr leicht in Wasser, Weingeist, Alkohol von 80 Proc., Methylalkohol, Eisessig, und einem Gemische gleicher Theile Eisessig und Alkohol, kaum in heissem Alkohol von 95 Proc., und gar nicht in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, und Benzol. In wässeriger Lösung zeigt sie Rechtsdrehung, $\alpha_D = +139$ bis $+140^0$ für $c = 10$ (LINTNER, Chz. 16, R. 15 und 17, 1340; LINTNER und DÜLL, B. 26, 2533 und Z. ang. 1892, 263; SCHMITT und COBENZL, B. 17, 1000 und 2456); DIERSSEN fand (a. a. O.) für sein völlig gereinigtes Präparat $\alpha_D = +140^0$, ohne Multirotation.

Die mit LINTNER's Isomaltose identificirte „Dextrinose“ SYNIEWSKI's ist nach diesem Forscher eine weisse, in Alkohol und Methylalkohol unlösliche Masse, zeigt $\alpha_D^{20} = +141^0\ 40'$, und wirkt stärker reducirend, als dies LINTNER angab (s. unten).

Von FISCHER (a. a. O.), und auch von OST (Chz. 20, 762), wurde die Isomaltose als schwach gelblicher, zäher Syrup erhalten, der etwa $\alpha_D^{20} = +70^0$ zeigte, und viel schwächer reducirend wirkte als der Zucker LINTNER's (s. unten).

3. Verhalten beim Erhitzen.

Isomaltose ist gegen Wärme ausserordentlich empfindlich; bei 65^0 zeigt sich schon Sintern unter beginnender Gelbfärbung

und Verbreitung eines aromatischen Geruches, bei 85° entwickelt sich unter starkem Sintern und Braunfärbung ein kräftiges Röstaroma, und bei 200° erfolgt Schmelzung unter Zersetzung. Die wässerige Lösung färbt sich schon beim Concentriren auf dem Wasserbade gelb, und kann nur über Schwefelsäure im Vacuum unverändert eingedunstet werden (LINTNER, Chz. 16, R. 15; LINTNER und DÜLL, B. 26, 2533). Nach OST sind alle diese Eigenschaften für das Vorhandensein einer Isomaltose nicht beweisend (Chz. 19, 1503).

4. Verhalten gegen Reagentien.

Bei der Oxydation mit Brom liefert die Isomaltose Bromoform und d-Glykonsäure (?), bei der Oxydation mit Salpetersäure, Zuckersäure und Oxalsäure (SCHMITT und COBENZL, a. a. O). Kupferlösung, Quecksilberlösung, und ammoniakalische Silberlösung wird kräftig reducirt; gegenüber FEHLING'scher Lösung beträgt das Reductionsvermögen der Isomaltose FISCHER's und OST's (in einprocentiger Lösung) 66 Proc., jener LINTNER's 80 Proc., jener DIERSSEN's 83 Proc., und jener SYNIEWSKI's 84,5 Proc. von dem der Maltose. Chlorsulfonsäure ergiebt, nach SCHMITT und COBENZL, die Tetrasulfonsäure des Traubenzuckers.

Kaltes Barytwasser greift beim Stehen die Isomaltose an, und zersetzt sie unter Gelbfärbung; Isomaltose und Maltose erweisen sich hierbei weniger widerstandsfähig als d-Glykose (DÜLL, Chz. 16, 1178).

Beim andauernden Kochen mit verdünnten Mineralsäuren geht die Isomaltose vollständig in Traubenzucker über; kocht man mit einem Theile Oxalsäure vier Stunden lang bei 104°, so ist die Umwandlung eine fast quantitative (SCHMITT und COBENZL, a. a. O.).

FISCHER's Isomaltose wird durch Hefen-Enzyme nicht verändert, die LINTNER'sche hingegen ergiebt mit der Maltoglykase der Hefe, und daher auch mit Hefeninfusion, leicht und rasch d-Glykose (Chz. 16, R. 138; 19, R. 6); ähnlich verhält sich bei längerer Einwirkung Pankreatin (SCHMITT und COBENZL, a. a. O.). Maltose entsteht hierbei nicht (LINTNER, C. 92, 872; DIERSSEN, a. a. O.); nach SCHIFFERER (a. a. O.) und LINTNER (Chz. 16, R. 15), nicht aber nach MITTELMEIER (C. 95 b, 163) und DIERSSEN (a. a. O.), soll sich jedoch Maltose bei genügend langer Berührung von Isomaltose mit nicht zu kleinen Mengen Diastase abscheiden.

Isomaltose, aus Stärke durch Diastase erhalten, giebt hierbei nicht quantitativ, sondern nur zu etwa 30 Proc. Maltose; Isomaltose, aus Stärke mittelst Oxalsäure dargestellt, scheint sogar durch Diastase gar nicht verändert zu werden (LINTNER, Chz. 18, R. 291; DIERSSEN, a. a. O.); es ist daher nicht unmöglich, dass diese Isomaltosen nicht identisch, sondern isomer waren, und sich durch ihr Verhalten gegen Diastase und gegen Hefen (s. unten) von einander unterschieden.

5. Gährung.

Nach FISCHER und OST dargestellte Isomaltose ist nach diesen Forschern, sowie nach SCHEIBLER und MITTELMEIER, völlig unvergährbar, und kann auf diesem Wege von Resten Maltose und Traubenzucker getrennt werden.

LINTNER's und DIERSSEN's Isomaltose vermag Bierhefe, in reichlicher Menge, und nach SCHIFFERER besonders unter Zusatz stickstoffreicher Nährlösung, für sich zu vergähren, und zwar völlig, jedoch immer nur sehr langsam; aus Gemengen mit anderen Zuckerarten, besonders mit Maltose, vergähren diese Zucker stets zuerst, und erst dann erfolgt, je nach den Temperatur- und Concentrations-Verhältnissen, sowie nach der Menge der Hefe, eine mehr oder weniger weitgehende, oft aber auch gar keine Gährung der Isomaltose (LINTNER, Chz. 16, R. 15 und 138). Jedenfalls ist die Isomaltose daher als schwergährig zu bezeichnen, doch verhalten sich nicht alle Hefenarten in gleicher Weise (PRIOR, Z. ang. 1892, 312).

Nach BAU (Chz. 17, 499 und 18, R. 45; C. 93, 233 und 94b, 1067) vergähren z. B. obergährige und untergährige Hefe des Typus Frohberg die Isomaltose vollständig, obergährige und untergährige Hefe des Typus Saaz aber nur theilweise, woraus BAU folgert, dass die Isomaltose aus zwei Isomeren bestehe, von denen die α-Isomaltose durch die Hefen Frohberg **und** Saaz vergohren werde, die β-Isomaltose jedoch **nur** durch die Hefe Frohberg. Im Hinblicke auf seine oben angeführte, und von MUNSCHE (C. 94b, 1069) bestätigt gefundene Beobachtung über das Verhalten der Isomaltosen verschiedener Herkunft gegen Diastase, schloss sich auch LINTNER der erwähnten Ansicht BAU's an (Chz. 18, R. 291; 21, 752; C. 95b, 85). Nach HIEPE (C. 94, 417), MUNSCHE (a. a. O.), und PRIOR (Chz. 19, R. 167; C. 96, 285; 96b, 86 und 907) ist diese aber ganz unhaltbar, da unter günstigen Verhält-

nissen der Temperatur, Menge, Bewegung, und Lüftung, die Hefen Saaz und Frohberg beide die gesammte Isomaltose fast vollständig hydrolysiren und vergähren.

Der Sacch. Marxianus bewirkt nach DIERSSEN, und der Sprosspilz Saccharomyces apiculatus nach HIEPE (a. a. O.) keine Gährung; eine vollständige, jedoch sehr langsame und träge Vergährung veranlassen dagegen der Schizosaccharomyces Pombe (DELBRÜCK, Chz. 19, 346), sowie der Schizosaccharomyces Logos (PRIOR, a. a. O.).

Von den Amylomyceten vergährt Isomaltose nur Amylomyces μ (SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049).

6. Die Verbindungen der Isomaltose.

Krystallisirte Verbindungen von Isomaltose und d-Glykose, die auf ein Molecül der ersteren oft eine bedeutende Anzahl Molecüle der letzteren enthalten, beobachtete DIERSSEN (a. a. O.). Eine Verbindung $C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}$ schied sich aus einem alkoholischen Syrupe ab, bildete weisse Nadeln, und zeigte $\alpha_D = +95^0$; durch Methylalkohol wurde sie in ihre Componenten zerlegt, durch Hefe langsam, aber völlig vergohren.

Isomaltose-Hexacetat, vermuthlich $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_6O_{11}$, gewannen SCHMITT und COBENZL (a. a. O.) als weisse, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, und Benzol leicht lösliche Masse. Da sie jedoch ihr Product aus dem sog. Gallisin darstellten, so ist dessen Natur und Zusammensetzung zweifelhaft.

Isomaltose-Phenyl-Osazon. Nach FISCHER (B. 23, 3687 und Z. 41, 210; B. 28, 3024), SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 24, 301), und OST (Chz. 20, 762), scheiden sich, wenn man FISCHER's Isomaltose in 20procentiger Lösung mit zwei Theilen essigsaurem Phenylhydrazin $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade kocht, und zuletzt zwei Volume kalten Wassers zusetzt, beim Erkalten in guter, 50 Proc. überschreitender Ausbeute gelbe Flocken dieses Osazones ab, dessen (nicht ganz scharf stimmende) Formel $C_{24}H_{32}N_4O_9$ ist. Mehrmals aus heissem Wasser, und aus heissem Essigester (zuletzt unter Beigabe von etwas Wasser) umkrystallisirt, bildet es kugelige Aggregate gold- oder dottergelber Nadeln, die sich beim Trocknen orangegelb, bei 100° dunkelgelb färben; die aus reinstem, durch Vergährung und Dialyse von allen Beimengungen möglichst befreitem Zucker gewonnenen Krystalle

sintern nach FISCHER (B. 28, 3024) bei 142°, schmelzen rasch erhitzt bei 158°, und zersetzen sich bei 200°, während OST den Schmelzpunkt viel tiefer, aber nie über 145° beobachtete, und ein vorheriges Sintern nicht wahrnahm; bei nicht völlig reinen Präparaten fand FISCHER Schmelzpunkte, die, je nach dem Grade der Reinheit, zwischen 140 bis 155° variirten. In heissem Wasser löst sich das Isomaltosazon viel leichter als das Maltosazon, nach FISCHER in vier, nach OST in 10 bis 15 Theilen, und giebt beim Erkalten eine steife Gallerte, die sich auch bildet, wenn man es mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser erwärmt. Heisser absoluter Alkohol scheidet das Osazon in Form schleimiger Klümpchen ab (OST); in heissem Weingeist fand FISCHER die Löslichkeit grösser als die des Maltosazones, die von OST beim Erkalten der heissen Lösung in 60procentigem Weingeist beobachtete Krystallisation in hell citronengelben Warzen haarfeiner mikroskopischer Nadeln vermochte er aber auf keine Weise hervorzurufen. In Aether, Aceton, und siedendem trockenem Essigester ist das Osazon fast unlöslich, enthält aber der Essigester etwas Wasser, so löst es sich in 50 Theilen (FISCHER, a. a. O.). Für eine alkoholische Lösung von 0,0861 g der reinsten Substanz (Smp. 158°) zu 3 ccm beträgt die Rotation nach FISCHER ungefähr $\alpha_D = +7°$, nach OST aber annähernd $\alpha_D = -20°$, so dass also auch in dieser Hinsicht noch beträchtliche Widersprüche zu lösen sind.

Das Osazon der im Thierreiche vorkommenden Isomaltose (s. oben) gewann PAVY (J. of phys. 26, 282) in schönen, charakteristischen, in heissem Wasser leicht löslichen Krystallen vom Smp. 157 bis 158°, was mit FISCHER's Befunden gut übereinstimmt.

Betreffs der Isomaltose von LINTNER, sowie von LINTNER und DÜLL (a. a. O.) gehen die Angaben jedoch völlig aus einander. Während diese Autoren selbst das Osazon wesentlich mit dem FISCHER'schen übereinstimmend beschrieben, kamen andere, nach LINTNER's Angaben arbeitende Forscher zu gänzlich verschiedenen Resultaten, und erhielten bald prächtige, bald gute, bald undeutliche, bald gar keine Krystalle, beobachteten Sinterung bald gar nicht, bald zwischen 120 und 135°, Schmelzung zwischen 145 und 155°, Zersetzung zwischen 160 und 190°, u. s. f. Nach OST (Chz. 19, 1503), JALOWETZ und PRIOR (Chz. 19, 2003), LING und BAKER (Chz. 19, 1536; 21, 99), BROWN und MORRIS (Chz. 19, 1356; N. 72, 49), PRIOR und WEIGMANN (C. 96b, 86 und 907;

Z. ang. 1900, 466), HILGER und KÜNNMANN (C. 96b, 476), POTTEVIN (Chz. 23, R. 348), OSBORNE und ZOBEL (J. of phys. 29, 1), und Anderen, sollte als Ursache dieser Erscheinung anzusehen sein, dass LINTNER's Isomaltose gar nicht existire, sondern eine wechselnde Mischung von Maltose, Dextrinen, und vielleicht noch anderen Kohlenhydraten vorstelle, über deren Natur allerdings fast jeder der Genannten eine andere Meinung hat; thatsächlich ging auch aus den Versuchen von OST, JALOWETZ und PRIOR, BROWN und MORRIS, sowie HILGER und KÜNNMANN hervor, dass einerseits kein Fractioniren und Reinigen zu einem einheitlichen Isomaltosazone führt, während man andererseits aus allerlei synthetischen Mischungen von Maltose und verschiedenen Dextrinen Osazone anscheinend einheitlichen Charakters von fast jedem oben beschriebenen Aussehen und Schmelzpunkte zu erhalten vermag; richtig ist aber nach OST, sowie nach FISCHER, auch die Thatsache, dass aus synthetischen Gemischen von wirklicher (FISCHER'scher) Isomaltose mit Maltose oder Dextrinen ebenfalls Osazone zu gewinnen sind, die krystallographisch und nach ihren sonstigen Eigenschaften einen völlig einheitlichen Eindruck machen, und auch aus diesen die reinen Osazone der einzelnen Zuckerarten mittelst der üblichen Reinigungs-Operationen nicht wieder abgeschieden werden können.

Alle diese Erfahrungen sind jedoch, den schon oben auseinandergesetzten Anschauungen LINTNER's gemäss, nicht ausreichend, um die Existenz des Isomaltosazones und der Isomaltose zu widerlegen, sondern beweisen nur, dass die jeweilig angewandten Methoden nicht genügten, um reine Präparate zu gewinnen. In Uebereinstimmung mit dieser Ansicht stehen auch hier die Ergebnisse DIERSSEN's (Z. ang. 1903, 122): Dieser erhielt aus seiner gereinigten Isomaltose ein Osazon der richtigen Zusammensetzung $C_{24}H_{32}N_4O_9$, das sich bei langsamem Abkühlen der $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade gekochten Lösung in schönen sternförmigen Krystallen abschied, die bei 135° sinterten, bei 150 bis 153° schmolzen, und sich bei 200° unter Gasentwickelung zersetzten. Beim Stehen über Schwefelsäure färben sie sich orangegelb, beim Trocknen oberhalb 100° braunroth, wobei Wasser entweicht und Zersetzung beginnt; sie lösen sich in Wasser nur, falls gleichzeitig viel Dextrin zugegen ist, ziemlich leicht aber in absolutem Alkohol, und diese Lösung zeigt für $c = 1$, $\alpha_D = +55°$.

Der ganze geschilderte Sachverhalt lehrt, dass positive Folgerungen immer noch nur mit grosser Vorsicht gezogen werden

dürfen, während der negative Schluss, dass die Osazonreaction allein keinerlei genügende Anhaltspunkte biete, allerdings mit Sicherheit feststeht.

Isomaltoson erhielt FISCHER durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf das Osazon; bei der Hydrolyse zerfällt es in Traubenzucker und d-Glykoson (B. 23, 3687).

Isomaltose-γ-Diamidobenzoësäure. Aus LINTNER's und DÜLL's Isomaltose (B. 28, 1522) erhielt SCHILLING (B. 34, 906) diese Verbindung, und fand sie verschieden von der aus Maltose entstehenden; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ergiebt sie Benzimidoazol-Dicarbonsäure.

Isomaltose-Kalium, wahrscheinlich $C_{12}H_{21}KO_{11}$, erhielten SCHMITT und COBENZL durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Zuckers mit alkoholischem Kali als weisse, sehr zersetzliche, in Wasser leicht lösliche Masse; auch diese Verbindung ist jedoch (ebenso wie die beiden nachfolgenden) nicht aus reiner Isomaltose dargestellt worden, sondern aus sog. Gallisin.

Isomaltose-Baryum, vermuthlich $C_{12}H_{20}BaO_{11} + 3H_2O$, scheidet sich nach SCHMITT und COBENZL ab, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung der Bestandtheile mit Alkohol versetzt.

Isomaltose-Blei, vielleicht $C_{12}H_{20}PbO_{11} + PbO$, entsteht nach SCHMITT und COBENZL, wenn man die wässerige Lösung der Kaliumverbindung mit Bleizucker fällt, und ist weiss, in Wasser löslich, aber nicht zerfliesslich.

7. Nachweis und Bestimmung der Isomaltose.

Zum Nachweise der Isomaltose, namentlich neben Maltose, ist die Darstellung der Osazone geeignet, da sich das Maltosazon (Smp. 206°), selbst in kleinen Mengen, seiner viel geringeren Löslichkeit in kaltem Wasser wegen, völlig abscheidet, während das Isomaltosazon in Lösung bleibt, und später an seiner eigenthümlichen Krystallform und an seinem viel niedrigeren Schmelzpunkte (150 bis 153°) leicht erkannt werden kann (LINTNER und DÜLL, B. 26, 2540).

Von den Osazonen der Dextrine, die nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 3060) hellgelbe, in absolutem Alkohol unlösliche, in kaltem und heissem Wasser sehr leicht lösliche Pulver darstellen, unterscheidet sich das Isomaltosazon durch die weit geringere Löslichkeit in Wasser, sowie durch seine Krystallform;

doch wird seine Erkennung dadurch erschwert, dass sich aus Lösungen gleicher Theile Isomaltose und Dextrin die Osazone häufig gallertartig ausscheiden, was bei Anwendung der einzelnen Componenten niemals der Fall ist (LINTNER und DÜLL, B. 26, 2540).

Auf die Bedenken, zu denen derartige aus den oben angeführten Gründen ganz unzuverlässige Verfahren Anlass geben, braucht an dieser Stelle nicht nochmals hingewiesen zu werden; das Nämliche gilt für die von BAU (Chz. 17, 499; C. 93, 233) vorgeschlagenen quantitativen Bestimmungsmethoden durch Vergährung mittelst der Hefen Frohberg und Saaz, deren letztere die Isomaltose unverändert zurücklassen sollte.

d-Glykose ist neben Isomaltose, Maltose, und Dextrinen nach dem Osazonverfahren von LINTNER und KRÖBER abscheidbar (Z. ang. 1896, 336). Zur Trennung der Isomaltose von Traubenzucker kann man nach DIERSSEN (a. a. O.) vielleicht die Vergährbarkeit des letzteren durch Sacch. Marxianus benutzen.

H. Die Mannobiose.

Diese Zuckerart glaubt VAN EKENSTEIN (C. r. 125, 719) aus dem Samen des Johannisbrotes, der grosse Mengen eines Mannanes enthält, gewonnen zu haben; nähere Angaben fehlen jedoch bisher.

Nach HILGER (B. 36, 3198) scheint sich Mannobiose auch bei der unvollständigen Hydrolyse des aus einem Mannane bestehenden Salepschleimes, sowie des in diesem enthaltenen oder aus ihm darstellbaren Manno-Tetrasaccharides zu bilden (s. dieses); sie ist ein leichtes, blendend weisses Pulver, und giebt beim Acetyliren ein Octacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$.

I. Der Milchzucker (Laktose, Laktobiose).

1. Vorkommen und Darstellung.

Der Milchzucker, — zuerst von FABRICIO BARTOLETTI zu Bologna in der „Encyclopaedia dogmatica“ (1615) beschrieben, um 1700 von TESTI, und 1715 von VALLISNERI in der Schrift „De praestantia lactis“ als neu entdecktes Arzneimittel angepriesen —, findet sich in der Milch der Säugethiere, und wird hauptsächlich aus Kuhmilch gewonnen, indem man das Caseïn

durch Lab fällt, das Filtrat (die Molken) zum Syrup verdunstet, und die ausgeschiedenen unreinen Krystalle wiederholt aus Wasser umkrystallisirt; häufig werden hierbei Klärungs- und Entfärbungsmittel verschiedener Art benutzt, und zuweilen wird auch Alkohol zum Ausfällen des Zuckers aus den eingedickten Molken angewendet.

Der Gehalt der Milch an Milchzucker ist nicht nur bei verschiedenen Arten Säugethieren, sondern auch bei Angehörigen der nämlichen Art ein ziemlich wechselnder, und hängt in hohem Grade von Rasse und Individualität ab, ferner von der Dauer der Lactationsperiode, vom sexuellen Zustande, von der Art, Menge, und Zusammensetzung der Nahrung, von etwaiger Arbeitsleistung, von Wartung und Pflege (besonders der Haut), und von der Temperatur der umgebenden Luft; ausserdem machen sich noch tägliche Schwankungen bemerkbar, und solche, die mit der Tageszeit der Milchentnahme in Zusammenhang stehen, so dass sich allgemein gültige Zahlen nicht wohl angeben lassen.

Die Kuhmilch enthält nach allgemeiner Erfahrung, der gegenüber LANDOLPH's Einspruch (Chz. 26, R. 314) als ungenügend begründet gelten muss, in der Regel 4 bis 5 Proc. Milchzucker, so dass z. B. die Ergebnisse von 13800, durch RICHMOND untersuchten Proben zwischen 3,94 bis 4,79 Proc. variirten (C. 1902, 330); PAGNOUL fand im Durchschnitte zahlreicher Analysen 4,41 Proc. im Minimum und 5,23 Proc. im Maximum (Bl. Ass. 4, 101), KLINGER 3,67 Proc. im Minimum und 5,67 Proc. im Maximum (Chz. 10, R. 226), ENGELEN 4,3 bis 5,4 Proc. (Bl. B. 12, 91), LEHMANN im Mittel 4,5 Proc. (Chz. 18, 184), RASPE (C. 87, 74) 4,6 Proc., SIDLER (C. 1903b, 766) für vier Sorten Mischmilch 4,46, 4,55, 4,71, und 5,86 Proc., SHERMAN (Am. 25, 132) für die Mischmilch einer sehr grossen Heerde 4,77 bis 4,88, im Mittel 4,84 Proc., HEUBNER (C. 94b, 896) 5,1 Proc.; die Milch von Simmenthaler, Ostfriesischen, und Yersey-Kühen ergab nach KIRCHNER (C. 90b, 790) 5,48, 5,29, und 6,07 Proc., die von Höhenrindern 4,38 bis 5,81 Proc., die von Niederrindern 4,16 bis 4,53 Proc., und die Milch von 21 verschiedenen Rassen 4,41 bis 5,0 Proc. (TIMPE, Chz. 23, 1040). Bedenkt man, dass eine Tagesmenge von 34 bis 36 Litern Milch eine zu Beginn der Laktation nicht selten, eine solche von 23 bis 28 Litern sogar eine häufig vorkommende ist, und dass späterhin immer noch 16 bis 17 Liter, und schliesslich wenigstens noch 10 bis 11 Liter gewonnen werden können, so stellt sich die Production des Organismus an Milch-

zucker als eine quantitativ sehr beachtenswerthe dar, und schon bei mittlerer Leistung secerniren die Milchdrüsen das 2,5- bis 3fache ihres eigenen Gewichtes an festen Stoffen. Bei Schafen beträgt die tägliche Milchproduction 1 bis 1,5 Liter, bei Ziegen $^1/_2$ bis 1 Liter.

Das Milchserum zeigt meistens einen Gehalt an Milchzucker, der jenen der Gesammtmilch um 0,1 bis 0,2 Proc. übertrifft; letzterer nimmt bei 24stündigem Stehen bereits merklich ab (bei 17,5° um 0,10 bis 0,22 Proc.), bei 48stündigem bedeutend, und ist nach 144 Stunden schon auf die Hälfte gesunken. Wohl im Zusammenhange hiermit zeigt das Serum von Marktproben meist erheblich weniger Milchzucker als das von Stallproben; von 79 Marktproben z. B. enthielten 3 1,5 bis 2 Proc., 8 2 bis 3 Proc., 53 3 bis 4 Proc., 14 4 bis 5 Proc., und 1 5 bis 6 Proc., von 74 Stallproben aber 60 4 bis 5 Proc., und 14 5 bis 6 Proc. (RAUMER und SPÄTH, Z. ang. 1896, 46).

An Milchzucker enthält ferner: die Milch der Hunde 0,98 bis 3,85 Proc. (VOIT, Biol. 5, 136), der Delphine 1,33 Proc. (?, PURDIE 1885), der Kaninchen 2,0 Proc., der Meerschweinchen 2,2 Proc. (ABDERHALDEN, H. 26, 487; 27, 408 und 574), der Renthiere 2,61 bis 3,02 Proc. (WERENSKIOLD, Chz. 19, R. 372), der Schweine 1,59 bis 3,84 Proc. (LINTNER, C. 86, 447; GOHREN, L. V. 7, 351), der Ziegen 3,26 bis 6,65 Proc. (STOHMANN; RICHMOND, C. 96, 1110; DINKLER, Z. ang. 1896, 364; HUCHO, C. 98, 471; DUBOIS, C. 1902 b, 950), der Schafe 3,43 bis 6,62 Proc. (KIRCHNER, a. a. O.; STROHMER, Ö. 22, 368; BESANA, Chz. 16, 1598; TRILLAT und FORESTIER, C. r. 134, 1517), der Büffel- und Zebu-Kühe 4,16 bis 5,34 Proc. (DUBOIS, a. a. O.; DINKLER, a. a. O.; ABZAC, C. 96, 825), der Pferde 4,72 bis 7,32 Proc. (VIETH, L. V. 31, 356; SCHRODT, L. V. 23, 311), der Katzen 4,91 Proc. (COMAILLE, C. r. 63, 692), der Kameele 5,0 bis 5,8 Proc. (DRAGENDORFF; DINKLER, Chz. 20, R. 156), der Eselinnen 5,29 bis 7,63 Proc. (PÉLIGOT, C. r. 3, 414; DENIGÈS, J. ph. V, 27, 413; RICHMOND, a. a. O.; ELLENBERGER, C. 99, 753), der Lamas 5,60 Proc. (DOYÈRE), der Maulthiere 6 Proc. (AUBERT und COLBY, C. 93 b, 769), und der Elephanten 7,27 bis 7,39 Proc. (DOREMUS, C. 90 b, 209).

In der Frauenmilch, von der täglich etwa 1 bis 1,33 Liter secernirt werden, sind nach KIRCHNER (a. a. O.), PALM (F. 26, 319), FOCKE (C. 87, 1049), LEHMANN (Chz. 18, 184), und PFEIFFER (Chz. 18, 1543) minimal etwa 4 Proc. vorhanden, meistens aber 5 bis 6,5 Proc., doch fanden SZILASI (Chz. 14, 1202) und HEUBNER

(C. 94b, 896) nicht selten 6 bis 7,5 Proc., CAMERER und SÖLDNER (Chz. 19, R. 306) 6,07 bis 7,56 Proc., SIDLER (C. 1903b, 767) 6,21 Proc., DUBOIS (a. a. O.) 7,00 bis 7,73 Proc., und RASPE (C. 87, 84) selbst bis 8,3 Proc. Durchschnittswerthe lassen sich nicht aufstellen, um so mehr, als schon bei der nämlichen Milchentnahme die einzelnen Theile der Milch beträchtliche Schwankungen aufweisen, indem z. B. das erste Drittel 5,50 Proc., das zweite 5,70 Proc., und das dritte wieder nur 5,10 Proc. Milchzucker führen kann. Auch kommen schon bei gleichzeitiger Milchentnahme aus beiden Brüsten oft merkliche Differenzen vor (ZAPPERT und JOLLES, Bioch. 2, 114).

Unter dem Einflusse gewisser, pharmakologisch noch unzureichend untersuchter Mittel ist die Milchsecretion einer bedeutenden Steigerung fähig; Gaisraute, Galega officinalis, erhöht sie z. B. in grösseren Dosen bei Frauen und Kühen binnen 24 Stunden um 33 bis 50 Proc. (CARRON; GRINIEWITSCH, 1891), und ähnlich soll auch eine im Baumwollsaatmehl vorkommende Eiweisssubstanz (?) wirken (BEEKMANN, Bioch. 1, 550). Keine vermehrte Abscheidung von Milch und Milchzucker veranlasst jedoch, entgegen CORNEVIN (C. r. 116, 236), das Phloridzin, vielmehr führt dieses nur indirect, durch Verminderung der Milchmenge und Erhöhung der Trockensubstanz, eine scheinbare Anreicherung an Laktose herbei (CREMER, Biol. 37, 59).

Auch das Colostrum besitzt einen nicht unbedeutenden, nach Beginn der eigentlichen Laktationsperiode rasch ansteigenden Milchzuckergehalt. Bei Frauen fand z. B. CLEMM vier Wochen vor der Geburt 1,73 bis 1,95 Proc., 17 bezw. 9 Tage vor der Geburt 4,07 bezw. 3,64 Proc., und ein bis zwei Tage nach der Geburt 5,10 bezw. 6,10 Proc., desgleichen PFEIFFER am ersten und zweiten Tage nach der Geburt 2,7 bis 3,5 Proc., in der ersten, zweiten, und dritten Woche 4,0, 4,8, und 5,2 Proc., und späterhin (bis zum fünften Monate allmählich ansteigend) 5,7 bis 6,5 Proc.; ähnliche Zahlen geben auch CAMERER und SÖLDNER an (Chz. 19, R. 306; Biol. 33, 43). Im Colostrum der Kühe ist nach EUGLING gleich nach der Geburt 3 Proc. Milchzucker enthalten, nach 10, 24, 48, und 72 Stunden 1,42, 2,85, 3,46, und 4,10 Proc., und nach VAUDIN (Bl. III, 11, 623), HOUDET (C. 94b, 526), TIEMANN (H. 25, 363), und SUTHERST (N. 86, 1), vor dem Kalben 1,52 Proc., gleich nachher 1,02 bis 2,86 Proc., und mehrere Tage später 4,07 Proc.; der Gehalt der verschiedenen Gemelke ist übrigens nicht constant, und nimmt nach TIEMANN (H. 25, 363)

oft bedeutend zu, z. B. von 1,63 bis 4,39 Proc. Im Colostrum der Schafe, Ziegen und Eselinnen beträgt der Milchzuckergehalt meist 4 bis 5 Proc., kann aber auch bis 8 Proc. ansteigen (Weiske; Hucho, a. a. O.; Ellenberger, a. a. O.); Eugling glaubt übrigens, dass ein Theil des im Colostrum enthaltenen Zuckers nicht Milchzucker, sondern Traubenzucker sei.

Nach Cl. Bernard, sowie nach Hofmeister (H. 1, 101) tritt Milchzucker bei gewissen Störungen des Wochenbettes, z. B. bei der sog. Milchstauung, auch im Harne der Wöchnerinnen auf, und zwar kann nach Porcher (Bioch. 2, 115) der Gehalt bis zu 40 g im Liter ansteigen; geringe Mengen Laktose scheinen aber schon vom Endstadium der Schwangerschaft an auch normaler Weise vorzukommen (Lemaire, H. 21, 442; Porcher, Chz. 27, 576). Bei Kühen tritt, wie schon Leblanc und Guillot (C. r. 34, 585) beobachteten, und Leblanc und Porcher (Bioch. 1, 101 und 226) bestätigten, Milchzucker einige Tage vor der Geburt bis zu 0,5 Proc., und in abnehmender Menge auch noch einige Tage nach der Geburt, im Harne auf; wird das Säugen unterbrochen, so geht sofort Milchzucker in das Blut über, und von diesem aus in den Harn.

Alle die oben aufgezählten Milcharten liefern, wie eine besondere Untersuchung von Denigès (J. ph. V, 27, 413) gezeigt hat, den nämlichen Milchzucker, und die gegentheiligen Angaben anderer Forscher, z. B. Esbach's, beruhen entschieden auf Irrthum; insbesondere ist auch in der Milch der Büffelkühe nur gewöhnlicher Milchzucker enthalten (Porcher, Bl. III, 29, 828), und nicht eine besondere Zuckerart, die sog. Tewfikose (s. oben).

Ueber Art und Ort der Bildung des Milchzuckers gehen die Ansichten noch aus einander; während Mitscherlich schon 1833 endgültig bewiesen zu haben glaubte, dass das Blut niemals Milchzucker enthalte, entsteht dieser nach einer neueren Theorie Bert's (C. r. 98, 775) in der Leber aus einem glykogenartigen Körper, wird durch das Blut in die Brustdrüse gebracht, und von dieser ausgeschieden; nach Cremer (Biol. 31, 211) bilden ihn die Brustdrüsen vermittelst einer specifischen, stereochemisch umlagernden Wirkung aus Traubenzucker, nach Fischer (B. 27, 1525) aus Maltose, nach Müntz (C. r. 102, 681) bewirken sie seine Synthese aus d-Glykose und d-Galaktose, welch letztere den schleim- und gummihaltigen Bestandtheilen der Nahrungspflanzen entstammt; Landwehr betrachtet den „thierischen Gummi“ als Quelle des Milchzuckers (Pf. 40, 21), Herz das thierische Amyloid (Chz. 16,

1594), LAJOUX das Laktomucin (J. ph. VI, 14, 197), LANDOLPH das zu den Kohlenhydraten gehörige Laktosan (Chz. 26, R. 314), BÉCHAMP (Chz. 15, 1126), THIERFELDER (Pf. 32, 619) und CHARRIN (C. r. 130, 673) ein dem Glykogen ähnliches Galaktogen, das schon während der Schwangerschaft angehäuft, und später durch ein Enzym zu Milchzucker hydrolysirt werden soll (?). Nach PAVY, VOIT und SOXHLET endlich entstehen die Bestandtheile der Milch, und somit auch der Milchzucker, durch den Zerfall organisirter Gewebe, die entweder den Milchdrüsen selbst angehören, oder den in deren Endbläschen einwandernden weissen Blutkörperchen (Chz. 20, R. 292); betreffs der Art dieses Zerfalles, die PAVY (J. of phys. 29, 467) als eine „specifische" bezeichnet, kann allerdings nichts Näheres angegeben werden.

Ueber das Vorkommen des Milchzuckers im Pflanzenreiche ist Sicheres nicht bekannt; BOUCHARDAT (C. r. 73, 462) glaubt ihn in der reifen Frucht der westindischen Pflanze Achras sapota nachgewiesen zu haben.

2. Physikalische Eigenschaften.

Die Laktose ist diejenige Zuckerart, an der zuerst das Auftreten mehrerer verschiedener Modificationen wahrgenommen, und die Möglichkeit, diese zu isoliren, durch den Versuch dargethan wurde. Ueber die Anzahl der Modificationen gehen jedoch die Meinungen noch aus einander: den älteren Untersuchungen ERDMANN's und SCHMOEGER's gemäss tritt der Milchzucker in fünf verschiedenen Modificationen auf: einer krystallisirten wasserhaltigen, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (α), drei krystallisirten wasserfreien (β, γ, δ), und einer amorphen, wasserfreien, nur in Lösung beständigen (ε), den neueren Befunden TANRET's nach aber, ebenso wie d-Arabinose, d-Glykose, d-Galaktose u. s. f., nur in dreien, die analog wie bei den genannten Zuckern als α-, β- und γ-Form zu bezeichnen wären. Da eine endgültige experimentelle Entscheidung noch aussteht, seien zunächst die älteren, und dann die neueren Angaben dargelegt; erst an der Hand dieses gesammten Materiales wird die Kritik gewisser Einzelheiten überhaupt möglich.

Die Modification α hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, die auch die Moleculargrösse richtig wiedergiebt (TOLLENS und MAYER, B. 21, 1569; BROWN und MORRIS, N. 57, 196); der Befund von SCHADEE VAN DOES (Chz. 25, R. 66), dem zufolge ihre frisch

hergestellte Lösung ein doppelt so grosses Moleculargewicht aufweisen soll, ist bisher unbestätigt geblieben und dürfte (ebenso wie der beim Traubenzucker) fehlerhaft sein. Sie bildet grosse, wohl entwickelte, durchsichtige, doppeltbrechende, leicht spaltbare Krystalle, die nach SCHABUS („Bestimmung der Krystallgestalten", Wien 1855) rhombisch-hemiëdrisch sind, und das Axenverhältniss $a:b:c = 0,3259:1:1,6092$ haben, nach WULFF aber vielleicht dem monoklinen Systeme angehören (Z. 38, 1089), und nach TRAUBE („Jahrbuch f. Mineralogie" 7, 430) bestimmt monoklin, mit dem Axenverhältnisse $a:b:c = 0,3677:1:0,2143$, $\beta = 109^{\circ} 47'$ sind; sie lassen Triboluminescenz erkennen (TSCHUGAJEFF, B. 34, 1823), schmecken schwach süss, besitzen das specifische Gewicht 1,5384 nach BOEDEKER, 1,534 nach FILHOL, sowie nach JOULE und PLAYFAIR, 1,530 nach PIONCHON (C. r. 124, 1523), und 1,525 nach SCHRÖDER, zeigen zwischen 0 bis 100° die cubische Ausdehnung 0,00911, und verhalten sich pyroelektrisch ganz ebenso wie Rohrzucker-Krystalle (HANKEL, P. II, 13, 640; CURIE, C. r. 91, 294), nur dass der antiloge elektrische Pol rechts liegt (TRAUBE, a. a. O.). Das Krystallwasser entweicht bei 24stündigem Erwärmen auf 100° im Wasserbade nicht (JONES, Chz. 13, R. 140), sondern wird nach CAMERER und SÖLDNER (Biol. 33, 35) erst durch anhaltendes Trocknen im Exsiccator bei 98°, oder durch Erhitzen auf 145 bis 150° ausgetrieben, wobei aber schon beginnende Zersetzung zu bemerken ist; vermischt man jedoch concentrirte, heisse, wässerige Milchzuckerlösung mit 5 Vol. absoluten Alhohols, so fällt der Milchzucker als krystallinisches Pulver aus, das bei 100° getrocknet der Formel $5\,C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,H_2O$ entspricht, das Krystallwasser schon bei 127 bis 130° ohne jede Zersetzung verliert, und sich erst bei 180° zu bräunen beginnt (J. pr. II, 31, 288; SCHADEE VAN DOES, a. a. O.).

Das krystallisirte Milchzuckerhydrat löst sich nach DUBRUNFAUT (C. r. 42, 228) in 5,87 Theilen Wasser von 10°, und in 2,5 Theilen von 100°. Die bei 100° gesättigte Lösung enthält 14,55 Proc. des Hydrates, und hat das specifische Gewicht 1,055; beim freiwilligen Verdunsten bleibt die Lösung übersättigt, und erst bei einer Concentration von 21,64 Proc. (specifisches Gewicht 1,063) beginnt sie Krystalle abzuscheiden. Bei heiss gesättigten Lösungen tritt das Phänomen der Uebersättigung noch deutlicher hervor, und sie können, in Glasröhren eingeschlossen, vollständig abgekühlt werden, ohne dass Krystallisation eintritt (LIEBEN, C. 56, 548). Durch Gegenwart selbst minimaler Mengen Alkali wird

die Löslichkeit des Hydrates in Wasser bedeutend erhöht (HESSE, A. 176, 101).

In starkem Alkohol und in Aether ist das krystallisirte Milchzuckerhydrat unlöslich, und schon in Alkohol von 60 Proc. kaum mehr löslich (VULPIUS, A. ph. III, 24, 290), es sei denn in Gegenwart von Salzen (MITSCHERLICH); 100 g Methylalkohol nehmen nach LOBRY DE BRUYN (Z. Ph. 10, 784) bei 19,5° 0,084 g auf, während TREY für absoluten Methylalkohol und Alkohol keine messbare Löslichkeit beobachtete (Z. Ph. 46, 620). In heissem Eisessig und in heisser Essigsäure von 97 bis 98 Proc. ist es sehr wenig löslich, und krystallisirt beim Erkalten völlig wieder aus (SCHIFF, A. 244, 19); 100 ccm in der Kälte mit Salzsäure gesättigten Methylalkohols lösen 5,88 g Hydrat (FOERG, M. 24, 357), 100 Theile mit Ammoniak gesättigten Methylalkohols 20 Theile Hydrat (LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT, R. 14, 134).

Wie Salze die Löslichkeit der Laktose steigern, so erhöht auch diese wieder die Löslichkeit der Salze; jene des Calciumphosphates in der Milch wird aber, wie VAUDIN zeigte (C. r. 120, 785; C. 1902, 535), nicht durch den Milchzucker allein bedingt, sondern durch ihn in Gemeinsamkeit mit den Alkali-Citraten, so dass hieraus die wichtige Rolle des Citronensäuregehaltes der Milch erhellt. — Bemerkenswerth ist es, dass Milchzucker die Coagulation vieler Colloide in ganz besonders hohem Grade behindert; eine mit reichlichen Mengen Milchzucker versetzte Lösung natürlichen Eiweisses giebt z. B. beim Erhitzen keinen Niederschlag (SPIRO, Bioch. 2, 102).

Die Gefrierpunkts-Erniedrigung beim Lösen von 1 g Milchzuckerhydrat in 100 g Wasser bestimmte zunächst RAOULT (C. r. 94, 1517) zu 0,05°. Nach WILDERMANN liefert der Milchzucker, unter Anwendung der bekannten Vorsichtsmaassregeln untersucht, in verdünnten, und auch in sehr stark verdünnten Lösungen (0,004413 bis 0,020251 Molen auf ein Liter Lösung), stets völlig normale, mit der Constante 1,86 übereinstimmende Zahlen (Z. Ph. 19, 93 und 25, 701; Chz. 21, 522). Bezeichnet man mit m und m' die Anzahl Molen auf einen Liter Lösung bezw. Wasser, mit $\varDelta$ die Depression, mit P die Gramme Substanz auf einen Liter Wasser, mit $\frac{\varDelta}{m}$ die moleculare Depression, und mit $\frac{\varDelta}{m'}$ deren corrigirten Werth, so findet man nach LOOMIS (Z. Ph. 37, 407) für Milchzucker:

m	Δ	$\frac{\Delta}{m}$	P	m'	$\frac{\Delta}{m'}$
0,01	0,0816	1,86	3,432	0,0100	1,86
0,02	0,0372	1,86	6,875	0,0201	1,85
0,05	0,0945	1,89	17,313	0,0506	1,87
0,10	0,1907	1,907	34,994	0,1023	1,864
0,20	0,3919	1,959	71,503	0,2089	1,876

Das specifische elektrische Leitungsvermögen (in SIEMENS'schen Quecksilbereinheiten × 1000) fand TREY (Z. Ph. 46, 620) für eine Lösung von 4,5 g reinen (?) Hydrates in 100 ccm reinen (?) Wassers bei 25° (sogleich und auch 24 Stunden nach der Herstellung) zu $L = 0{,}0130$, also ausserordentlich klein.

Die einprocentige wässerige Lösung des Milchzuckerhydrates zeigt nach ARRHENIUS (Z. Ph. 1, 285) die relative innere Reibung 1,046 bei 0°, und 0,040 bei 24,7°. Bezeichnet man mit z die specifische Zähigkeit (auf Wasser = 1 bezogen), mit x die Concentration (ausgedrückt in Bruchtheilen jener der Normallösung mit 1 g-Mol. im Liter), und mit A eine Constante, so hat man $z = A^x$, und A ist bei 0° = 1,046 und bei 25° = 1,040.

In wässeriger Lösung zeigt das krystallisirte Milchzuckerhydrat Rechtsdrehung, und zwar wird angegeben:

α_j		α_j	
+ 60,23°	BIOT.	+ 57,50°	JONES.
+ 59,30°	BERTHELOT.	+ 56,40°	ERDMANN.
+ 59,17°	MILLS und HOGARTH.	+ 55,40°	PERSOZ.
+ 58,94°	PELLET und BIARD.	+ 55,30°	DUBRUNFAUT.

Ferner für den gelben Strahl:

α_D		α_D	
+ 54,60°	TANRET.	+ 52,50°	KJELDAHL.
+ 54,20°	POGGIALE.	+ 52,50°	DUBRUNFAUT.
+ 53,63°	HESSE.	+ 52,50°	WILEY.
+ 53,30°	HOPPE-SEYLER.	+ 52,39°	SCHMOEGER.
+ 52,70°	TOLLENS und KENT.	+ 51,90°	JONES.
+ 52,53°	SCHMOEGER.	+ 51,50°	ERDMANN.
+ 52,53°	HAMMERSCHMIDT.	+ 51,50°	PERSOZ.
+ 52,52°	PELOUZE.	+ 50,28°	MITSCHERLICH.

Nach SCHMOEGER (B. 13, 1922), und ebenso nach DENIGÈS und BONNANS (J. ph. V, 17, 363), gilt die Drehung $\alpha_D^{20} = +52,53^0$ unverändert für alle Lösungen von Milchzuckerhydrat, bis $c = 36$. Die Beobachtungen HESSE's (A. 176, 99), der die Rotation verdünnter Lösungen mit steigender Concentration abnehmend fand, und daraufhin die Formel

$$\alpha_D = 54,54 - 0,557\ c + 0,05475\ c^2 - 0,001774 c^3$$

aufstellte, beruht nach SCHMOEGER auf Irrthum; mit steigender Temperatur hingegen nimmt die specifische Drehung etwas ab, und zwar in der Nähe von 20° für jeden Grad Celsius um 0,075° nach SCHMOEGER (a. a. O.) und RICHMOND (C. 93, 101), und um 0,055° nach TANRET (Bl. III, 15, 349).

Die frisch dargestellte wässerige Lösung zeigt Multirotation, und zwar beträgt nach DUBRUNFAUT (C. r. 42, 228) $\alpha_j = +93,28^0$, nach MILLS und HOGARTH $\alpha_j = +92,63^0$, nach TREY (Z. Ph. 46, 620) $\alpha_D^0 = +88,67^0$, nach HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 939) $\alpha_D = +86,9$ bis $+85,6$, nach SCHMOEGER (Bl. 13, 1931) $\alpha_D = +84,05^0$, und nach HESSE (A. 176, 99) $\alpha_D = +80,68^0$. TOLLENS und PARCUS (A. 257, 170) fanden für eine Lösung von 4,841 g zu 100 ccm, acht Minuten nach dem Lösen $\alpha_D = +82,91^0$, und dann

	α_D		α_D
nach 10 Minuten . . .	$+82,52^0$	nach 2 Stunden . . .	$+62,17^0$
„ 20 „ . . .	$+79,69^0$	„ 4¹/₄ „ . . .	$+54,32^0$
„ 45 „ . . .	$+73,26^0$	„ 6 „ . . .	$+53,43^0$
„ 60 „ . . .	$+70,04^0$	„ 24 „ . . .	$+52,53^0$,

ferner für eine Lösung von 7,062 g zu 100 ccm, 25 Minuten nach dem Lösen $\alpha_D = +78,86^0$, nach 40 Minuten $\alpha_D = +74,94^0$, nach zwei Stunden $\alpha_D = +61,70^0$, nach fünf Stunden $\alpha_D = 54,25^0$, und nach 24 Stunden constant $\alpha_D = +52,53^0$. SCHADEE VAN DOES (a. a. O.) ermittelte, für eine Lösung von 6 g zu 100 ccm, nach zehn Minuten $\alpha_D^{20} = +76,39^0$, nach 60 Minuten $+65,97^0$, und nach 24 Stunden $+44,44^0$. Die Multirotation verschwindet also in der Kälte nur allmählich, und zwar anfangs am raschesten, später aber immer langsamer (URECH, B. 15, 2132); die aus den Zeiten und den zugehörigen Drehungen construirte Curve, die den Uebergang der Multirotation zur normalen Rotation darstellt, hat dieselbe Gestalt, wie die für den Verlauf der Rohrzucker-Inversion

gültige, und lässt sich in die nämliche Formel fassen wie diese (URECH, B. 16, 2270). Das Vorliegen einer Reaction erster Ordnung bestätigte auch OSAKA, und leitete aus seinen Beobachtungen den Geschwindigkeits-Coëfficienten 0,0046 ab (Z. Ph. 35, 670); SCHADEE VAN DOES fand diesen 0,004 13 (a. a. O.). Durch Gegenwart von Salzen wird nach diesem Forscher der Rückgang der Multirotation verlangsamt: setzt man zur oben erwähnten Lösung von 6 g Milchzuckerhydrat 0,4875 g Kochsalz, so beträgt α_D^{20} nach zehn Minuten $+76{,}39^0$, nach 60 Minuten $+66{,}87^0$, nach 24 Stunden $+47{,}22^0$, und der Coëfficient sinkt auf 0,003 52. Beim Erhitzen frisch bereiteter Lösungen des Milchzuckerhydrates verschwindet die Multirotation sehr rasch, besonders in Gegenwart kleiner Mengen verdünnter Mineralsäuren. Löst man Milchzuckerhydrat in Ammoniakwasser von 3 bis 30 Proc., so stellt sich stets sofort die normale Drehung ein (URECH, B. 15, 2132); dieselbe Erscheinung bewirkt aber, nach HESSE (A. 176, 101), bereits eine Spur Alkali, und nach SCHULZE und TOLLENS (A. 271, 219; Z. 42, 750) schon Ammoniakwasser von 0,1 Proc. Eine Lösung von 2,01 g Milchzucker in 20 ccm Wasser zeigte nach 30 Minuten $\alpha_D = +72{,}34^0$, und nach 20 Stunden $\alpha_D = +52{,}04^0$, eine solche in 20 ccm 0,1 procentigem Ammoniakwasser aber schon nach neun Minuten $\alpha_D = +52{,}01^0$. Auf die einschlägigen Untersuchungen von TREY wird am Ende dieses Abschnittes im Zusammenhange zurückzukommen sein.

Alkalien vermindern die specifische Drehung des Milchzuckerhydrates (DUBRUNFAUT, C. r. 42, 228); für eine Lösung von je 1 Mol. krystallisirten Milchzuckers und 1 Mol. Natron in Wasser beträgt nach HESSE (A. 176, 101), bei $c = 3$ anfangs $\alpha_D^{15} = +45{,}2^0$, und nach 24 Stunden $\alpha_D^{15} = +12{,}57^0$. Jedenfalls bewirkt das Alkali auch hier theilweise Umlagerung (s. unten). Zusatz von Bleiessig leitet eine analoge Reaction ein, und setzt daher die Rotation ebenfalls stark herab (SVOBODA, Z. 46, 107).

Benzaldehyd erhöht das Drehungsvermögen der Laktose, und zwar für eine Lösung von je 10 g zu 100 ccm um fast 3^0 (POTTEVIN, Z. Ph. 32, 404).

Die moleculare magnetische Drehung des Milchzuckers fand PERKIN (S. 81, 177) 12,714.

Das Brechungsvermögen des Milchzuckerhydrates untersuchte STOLLE (Z. 51, 469); die Prüfung der Lösungen nach zehn Minuten und nach 24 Stunden ergab, dass zwar das specifische Gewicht auch hier etwas zunahm, der Brechungsexponent E aber fiel:

Concentration		Specifisches Gewicht		E	
1,0027	1,0028	1,002 04	1,002 18	1,334 73	1,334 73
2,0073	2,0074	1,006 17	1,006 26	1,335 97	1,335 88
4,0025	4,0027	1,013 57	1,013 61	1,338 82	1,338 73
8,0146	8,0167	1,028 42	1,028 69	1,344 65	1,344 48

Das specifische Brechungsvermögen ist, für $c = 1{,}0007$ bis 7,7931, im Mittel nach zehn Minuten 0,206 20, und nach 24 Stunden 0,206 14, nimmt also um 0,000 06 ab. SCHMOEGER (B. 25, 1455) und TREY (Z. Ph. 46, 620) vermochten derlei Veränderungen nicht zu beobachten.

Die Modification β hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, und entsteht als weisse, hygroskopische Masse beim Erhitzen des Milchzuckerhydrates auf 130°, wobei dieses, ohne zu schmelzen, sein Krystallwasser vollständig verliert. Der auf solche Weise entwässerte Milchzucker verhält sich in optischer Beziehung genau so wie das Hydrat, und zeigt die nämliche Multirotation und constante Drehung wie dieses (auf $C_{12}H_{22}O_{11}$ berechnet). In Berührung mit Wasser tritt anfangs Wärmeentwickelung ein, bis das entzogene Krystallwasser wieder gebunden ist; nach STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) beträgt diese $+6{,}2$ Cal., nach JORISSEN und VAN STADT $+6{,}16$ bis 6,20 Cal. (J. pr. II, 51, 102). Weiterhin erfolgt dann, unter geringer Temperaturerniedrigung, die Auflösung (HESSE, a. a. O.; ERDMANN, a. a. O.). In mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol ist die β-Form, wie alle Laktose-Anhydride, etwa fünfmal weniger löslich als das Hydrat (LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT, R. 14, 134).

Die Modification γ erhält man nach SCHMOEGER (B. 13, 1915; 25, 1455) und ERDMANN (B. 13, 2180), indem man eine Lösung von 2 bis 6 g Milchzuckerhydrat in einer Porcellan- oder Platinschale, auf einem lebhaft siedenden Wasserbade, mit oder ohne Umrühren, vollständig zur Trockne verdampft, wobei zuletzt die ganze Lösung zu einer porösen, aus kleinen, wasserfreien Krystallen bestehenden, nicht hygroskopischen Masse erstarrt. Eine kalte wässerige Lösung der Modification γ zeigt Halbrotation, d. h. sie besitzt anfangs ein schwächeres Drehungsvermögen, $\alpha_D = +32{,}8^0$, das bei 0° langsam, bei 100° fast sofort in die constante Drehung $\alpha_D = +52{,}53^0$ übergeht, und sich zu deren Grösse annähernd so verhält, wie die Ziffer der constanten Drehung zu jener der Birotation, $\alpha_D = +84{,}05^0$. Sobald die con-

stante Drehung erreicht ist, hat man wieder eine Lösung gewöhnlichen Milchzuckers vor sich, aus der entweder durch Verdunsten Milchzuckerhydrat, oder durch abermaliges Verkochen die γ-Modification ausgeschieden werden kann. Die Löslichkeit der letzteren ist doppelt so gross wie die des Hydrates, indem ein Theil schon in drei Theilen Wassers in Lösung geht, wobei eine geringe Temperaturerniedrigung eintritt; es lässt sich daher von der γ-Modification eine doppelt so concentrirte, und daher auch doppelt so süsse Lösung darstellen, und weil sich diese (wie angegeben) langsam in eine gewöhnliche Milchzuckerlösung verwandelt, so tritt bei längerem Stehen der klaren Lösung bald Trübung ein, und die Hälfte des gelösten Zuckers setzt sich in schönen Krystallen ab. Auf Zusatz von 10 ccm $^1/_4$-n-Sodalösung zu 90 ccm wässeriger Lösung trübt sich diese stark unter Abscheidung einer gewissen Menge der Modification γ; eine gleichprocentige Lösung des Hydrates α zeigt dieses Verhalten nicht (TREY, Z. Ph. 46, 620). Die Löslichkeit in 100 ccm absolutem Methylalkohol bezw. Alkohol beträgt 0,213 bezw. 0,1 g; das specifische elektrische Leitungsvermögen ist für eine Lösung von 4,2750 g in 100 ccm reinem (?) Wasser bei 25° (sofort und auch 24 Stunden nach der Darstellung) $L = 0{,}2218$, also zwar auch sehr gering, aber doch etwa 17 mal grösser als das des Hydrates α unter gleichen Umständen (s. oben) (TREY, a. a. O.).

In einer 0,1 Proc. Ammoniak enthaltenden Lösung verschwindet die Halbrotation fast sofort; eine Lösung von 2 g halbrotirenden Milchzuckers in 20 ccm Wasser zeigte nach SCHULZE und TOLLENS (a. a. O.) nach sieben Minuten $\alpha_D = +37{,}02°$, und nach 20 Stunden $\alpha_D = +54{,}93°$, eine solche in 0,1 procentigem Ammoniakwasser aber schon nach sieben Minuten $\alpha_D = +55{,}03°$. Die einschlägigen Untersuchungen von TREY s. am Ende dieses Abschnittes.

Nach SCHMOEGER (B. 25, 1455) und nach TREY (a. a. O.) besitzt die γ-Modification dieselbe Moleculargrösse wie das Milchzuckerhydrat, auch ändern sich die Dispersion, das specifische Gewicht, die innere Reibung, und die Brechungs-Exponenten während des Ueberganges des halbrotirenden (sowie auch des birotirenden) Milchzuckers in den constant drehenden nicht im Geringsten (auch nicht im Verlaufe von 24 Stunden), das optische Verhalten ist also weder durch Polymerie, noch durch wechselnden Krystallwassergehalt erklärbar.

HUDSON (Z. Ph. 44, 488) ist der Ansicht, dass in dieser Beziehung eine Verschiedenheit der Constitution in Betracht komme. Verdampft man nach ihm irgend eine Milchzuckerlösung in einem Metallgefässe bei 100°, jedoch ohne Umrühren, und ohne sie kochen zu lassen, bis zur Trockne, so besteht der Rückstand aus zwei durch eine Luftschicht getrennten Theilen, deren oberer ein Gemisch der α- und γ-Modification ist, der untere aber allein die letztere enthält; ihre abweichenden Eigenschaften, und ihre Rotation von nur $\alpha_D = +35^0$, die allmählich in $\alpha_D = +52{,}5^0$ übergeht (s. unten), sollen dadurch bedingt sein, dass das Hydrat sein Wasser abgegeben, und dass zugleich eine Umlagerung der gewöhnlichen Atomgruppirung in eine solche stattgefunden hat, bei der ein Atom Sauerstoff in Lakton-artiger Bindung vorhanden ist (Näheres hierüber s. im fünften Theile).

Halbrotation beobachtete URECH (B. 15, 2132) auch beim Versetzen einer birotirenden Milchzuckerhydrat-Lösung mit überschüssiger Salzsäure: es drehten z. B. 3 g Milchzuckerhydrat in 50 ccm Wasser gelöst anfangs 10° 6′, nach 30 Minuten 7° 50′, nach zwei Stunden 6° 20′; dieselbe Lösung nebst 1,3 g Salzsäure drehte nach zehn Minuten 7° 50′, und nach zwei Stunden 6° 20′; wurden aber statt 1,3 g Salzsäure 16 g hinzugefügt, so war die Anfangsdrehung sofort 6°, stieg aber nach zwei Stunden bis auf 10°. Der weitere Verlauf dieser merkwürdigen Erscheinung ist leider nicht untersucht, auch ist nicht festgestellt, ob die halbrotirende Lösung wirklich die γ-Modification enthält.

Die Modification δ bildet sich nach SCHMOEGER (B. 14, 2121; 25, 1455) und VAN LEENT (Dissert. 1894) beim Eindampfen kleiner Mengen verdünnter Milchzuckerlösung (6 bis 7 ccm von 10 Proc.) in sehr dünner Schicht, z. B. in flachen Platinschalen, oder auf Glimmerplatten unter Sandzusatz; sie stellt eine schaumige, nicht hygroskopische Masse dar, besteht aus zahlreichen kleinen, wasserfreien Krystallen, bietet aber einen vollständig anderen Anblick dar als die γ-Modification. Die Moleculargrösse ist die nämliche wie die des Milchzuckerhydrates; die kalt hergestellte Lösung besitzt sofort das constante Drehungsvermögen, und nur falls ihr eine kleine Menge der β-Modification beigemischt ist, zeigt sich geringe Multirotation.

Die Modification ε entsteht beim Lösen der beiden Modificationen β und γ in Wasser; sie ist amorph (nur in Lösung stabil), besitzt das constante Drehungsvermögen, und soll, obwohl in Lösung enthalten, dennoch wasserfrei sein (was aber in un-

aufgeklärtem Widerspruche mit der oben gemachten Angabe über die Wärmeentwickelung beim Lösen der β-Form steht). Concentrirt man nämlich die Lösung durch Einkochen auf dem Chlorcalciumbade, so erhöht sich nach und nach ihr Siedepunkt, ohne dass sich der Zucker chemisch oder optisch verändert; bei 111° sind vier Theile Zucker in einem Theile Wasser gelöst, und bei 115° erstarrt die ganze Lösung als wasserfreier krystallisirter Milchzucker (ERDMANN, a. a. O.).

Ueber die Ursachen des Auftretens des Milchzuckers in den beschriebenen fünf Modificationen sind mannigfaltige Ansichten geäussert worden. DUBRUNFAUT, sowie URECH vermutheten das Vorhandensein von Polymerie, doch fand in Wirklichkeit SCHMOEGER die Moleculargrösse des normal-, halb- und multi-rotirenden Milchzuckers gleich, und ebenso die Dispersion und die Brechungs-Exponenten der Lösungen identisch. SCHMOEGER dachte anfangs an wechselnde Bindung und Abspaltung von Krystallwasser, erkannte aber diese Voraussetzung später selbst für unzureichend. HESSE, sowie URECH zogen Ungleichheiten des Volumens der Moleciüle in Betracht, bedingt durch deren verschiedene Löslichkeit, und zwar erklärte URECH (B. 16, 2270) den birotirenden Milchzucker für schwerer löslich als den normal drehenden; schüttelt man nämlich gewöhnlichen staubfeinen Milchzucker mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge Wasser, so erhält man eine gesättigte birotirende Lösung, in der sich aber, sowie die Birotation sinkt, noch erheblich mehr Milchzucker (bis zum Dreifachen der anfänglichen Menge) lösen soll. ERDMANN führte die Entstehung der Modificationen auf Verschiedenheiten der intramolecularen Bewegung zurück, ohne sich indessen deutlicher über diese auszusprechen. HAMMERSCHMIDT endlich (Z. 40, 939) sieht in der Existenz der Modificationen eine Bestätigung seiner weiter oben angeführten Multirotations-Theorie: es zeigen nämlich nach ihm das Milchzuckerhydrat, und das durch Entwässerung bei 130° gewonnene hygroskopische Anhydrid sog. d-Plusrotation, das durch Einkochen bei 100° ausgeschiedene nicht hygroskopische Anhydrid sog. d-Minusrotation, und die übrigen Anhydridformen constante d-Rotation.

Nach TANRET (Bl. III, 13, 625; 15, 349) sind indessen alle diese Erklärungsversuche unzureichend, und insofern auch unrichtig, als es nach ihm gar keine fünf Modificationen der Laktose giebt, sondern nur drei, die sämmtlich die nämliche Moleculargrösse besitzen, und deren Verschiedenheit auf dieselben

Gründe zurückzuführen ist, wie die der drei Modificationen der d-Arabinose, d-Glykose u. s. f. (s. diese).

Die Modification α ist nach TANRET das gewöhnliche, oben beschriebene Milchzuckerhydrat. Lässt man dessen concentrirte Lösungen, sei es langsam im Trockenschranke oder rasch auf dem Wasserbade, eindunsten, so krystallisirt, neben etwas unverändertem Hydrate, ein je nach den eingehaltenen Temperaturen wechselndes Gemenge der Modificationen β und γ aus; seine Drehung beträgt, wenn die Temperatur $t = 82$ bis 83^0 war, $\alpha_D = +61{,}8^0$, für $t = 83$ bis 84^0 $\alpha_D = +57{,}7^0$, für $t = 85$ bis 86^0 $\alpha_D = +56{,}4^0$, und für $t = 88$ bis 89^0 $\alpha_D = +47{,}6^0$.

Die Modification β erhält man rein, wenn man die concentrirte Lösung von α entweder genau bei 85 bis 86^0 krystallisiren lässt, oder wenn man sie in der Kälte mit viel absolutem Alkohol versetzt. Sie entspricht der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + {}^1/_2 H_2O$, und dürfte mit dem oben erwähnten angeblichen Hydrate $5\,C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,H_2O$ identisch sein; ihre frisch bereitete Lösung zeigt, auf $C_{12}H_{22}O_{11}$ berechnet, sofort die Drehung $\alpha_D = +55^0$. Sie löst sich in drei Theilen Wasser und in 39 Theilen Alkohol von 60 Proc.; in alkoholischer Lösung geht sie allmählich theilweise, unter Sinken der Drehung bis etwa $\alpha_D = +45^0$, in die Modification γ über, und in wässeriger Lösung, nach SCHADEE VAN DOES, binnen 20 bis 24 Tagen völlig in die Modification α. Nach BROWN und PICKERING (S. 71, 756) werden beim Uebergange der α- in die β-Form für 1 g $+0{,}19$, für 1 g-Molecül $+34$ cal. frei.

Die Modification γ stellt man nach TANRET dar, indem man die concentrirte Lösung der α-Form rasch bei 108^0 eindampft, die sofort über Schwefelsäure völlig getrockneten Krystalle rasch in drei Theilen Wasser löst, die Lösung sogleich mit viel Alkohol fällt, und dies alles drei bis vier Mal, bis zur völligen Entfernung der β-Form, wiederholt. Die Modification γ krystallisirt wasserfrei, und giebt bei 15^0 schon mit 2,2 Theilen Wasser eine klare Lösung, aus der sich beim Stehen alsbald die α-Form abscheidet. Die Drehung der frisch bereiteten Lösung beträgt (nach fünf Minuten) $\alpha_D = +34{,}5^0$, und geht beim Stehen allmählich, auf Zusatz einer Spur Alkali sofort, in die der α-Modification über; in alkoholischer Lösung erfolgt nur langsam eine theilweise Umwandlung.

HUDSON (Z. Ph. 44, 487) nimmt ebenso wie TANRET nur drei Modificationen des Milchzuckers, α, β, γ, an, glaubt jedoch, dass

sich die optischen Erscheinungen auf Grund der Annahme erklären lassen, dass unter gegebenen Verhältnissen in jeder wässerigen Lösung ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen dem Hydrate α, und der wasserfreien Modification mit laktonartiger Bindung des Sauerstoffes, γ, stattfindet (die Bezeichnung der letzteren als „Milchzucker-Lakton" ist irreführend, da keine Wasserabspaltung aus dem Molecüle $C_{12}H_{22}O_{11}$ in Frage kommt). Aus seinen Darlegungen ergiebt sich Folgendes: 1. Beobachtet man eine Lösung des Hydrates, so stellt die allmähliche Veränderung der Rotation die Summe $k + k'$ der beiden entgegengesetzten Geschwindigkeiten der Reactionen $\alpha \rightleftarrows \gamma$ dar (die solche erster Ordnung sind); bei 10° wird die Drehung in 300 Minuten constant, bei 32° in 52 Minuten; bei 10,15, 19,4, 25,2, und 32,0° ist $k + k^0$ 0,00184, 0,0048, 0,0086, und 0,0158, also gemäss der Formel von VAN 'T HOFF $\log (k + k') = 4{,}8307 + 0{,}0427\ t$, und für jede 10° Erhöhung schreitet der Drehungsrückgang 2,67 Mal rascher fort. 2. Beobachtet man eine Lösung des Hydrates, die Hydrat als Bodenkörper enthält, also stets für Hydrat gesättigt bleibt, so wird die Rotation nur sehr langsam, etwa nach drei Tagen, constant; es ergiebt sich $k' = 0{,}00071$, demnach $k = 0{,}000114$, und die Gleichgewichts-Constante $K = \frac{k}{k'} = \frac{11.4}{7,1}$, so dass sich aus ihr für die Drehung der γ-Form der richtige Werth $\alpha_D = +34°$ berechnen lässt. 3. Für die Drehungsveränderungen der α- und γ-Form leiten sich aus den Zahlen ERDMANN's die Geschwindigkeits-Constanten 0,00204 bezw. 0,00213 ab, und neue Bestimmungen ergaben bei 10,3° 0,00186 bezw. 0,00183, bei 15,8° 0,00311 bezw. 0,00307, und bei 29,6° 0,0124 bezw. 0,0123, so dass also bei gleichen Temperaturen die Constanten thatsächlich für beide Reactionen die nämlichen sind.

ROUX (A. ch. VII, 30, 422) ist der Ansicht, dass wesentlich nur zwei Modificationen des Milchzuckers in Betracht kommen können, nämlich α und γ, deren Drehungen für $c = 5$ $\alpha_D = +83{,}16$ und $\alpha_D = +35{,}17°$ betragen; in wässeriger Lösung wandeln sich beide, mit fast gleicher und dem WILHELMY'schen Gesetze entsprechender Geschwindigkeit, theilweise in die β-Form um; die Drehungen von α und β, bezw. von β und γ, verhalten sich wie 1 : 1,50 bezw. 1 : 1,58, und die Lösung behält (ähnlich wie die Lösung einer racemischen Mischung) die dem Gleichgewichtszustande zwischen α und γ entsprechende, der β-Form zugeschriebene Rotation dauernd bei.

Mit den Ansichten von HUDSON und ROUX stimmt im Wesentlichen auch die von TREY überein, der gleichfalls die Existenz von zwei Modificationen des Milchzuckers (den oben α und γ genannten) voraussetzt, und namentlich deren optische Eigenschaften und Uebergänge, sowie deren Multirotations-Verhältnisse, einer sehr eingehenden vergleichenden Prüfung unterwarf. Auf alle Einzelheiten seiner ungewöhnlich umfangreichen Arbeit (Z. Ph. 46, 620) einzugehen, ist an dieser Stelle nicht wohl möglich, und auch insoferne nicht nöthig, als die Ergebnisse hinsichtlich der Multirotation principiell völlig mit jenen übereinstimmen, die der nämliche Autor schon früher hinsichtlich der d-Glykose feststellen konnte (s. diese); es seien daher nur die Hauptpunkte hervorgehoben.

Als constante Drehung aufgekochter Lösungen fand TREY für das Hydrat α bei $c = 4{,}5$ und $9{,}0$ $\alpha_D^{20} = +52{,}37$ und $+52{,}11^{\circ}$, und für das Anhydrid γ $\alpha_D^{20} = +55{,}04$ und $+54{,}85^{\circ}$, bezw. bei $c = 4{,}275$ und $8{,}550$ $\alpha_D^{20} = +51{,}74$ und $+54{,}97^{\circ}$; diese Werthe gelten für $17{,}5^{\circ}$, und variiren zwischen 0 und 100° für das Hydrat, bei $c = 4{,}5$ bezw. $9{,}0$, zwischen $+50{,}23$ und $+46{,}23^{\circ}$ bezw. $+53{,}01$ und $+46{,}89^{\circ}$, und für das Anhydrid, bei $c = 8{,}55$, zwischen $+55{,}44$ und $+48{,}89^{\circ}$. Auf kaltem Wege bereitete Lösungen zeigen folgende Anfangsdrehungen A und Enddrehungen E:

Gramm in 100 ccm Lösung	Temperatur	Minuten nach der Bereitung	Hydrat		Anhydrid		C
			A	E	A	E	
4,50	25	15	80,00	52,60	—	—	79,70
4,50	20	10	83,47	52,30	—	—	67,27
2,25	25	10	82,37	51,26	—	—	79,42
4,2752	25	6	—	—	41,02	53,64	56,81
2,1375	25	6	—	—	39,13	53,79	56,01
1,0688	25	6	—	—	38,99	53,55	47,71
4,50	0	15	88,67	53,11	—	—	7,85
8,55	0	10	—	—	39,88	54,62	7,30

Der Coëfficient C der Umwandlungs-Geschwindigkeit lässt erkennen, dass die Umwandlung bei Hydrat und Anhydrid dem WILHELMY'schen Gesetze gemäss verläuft, und dass die Geschwindigkeit mit fallender Concentration, vor allem aber mit fallender Temperatur abnimmt, so dass bei 0° für das Hydrat der sehr

hohe Werth $\alpha_D^0 = +88{,}67^0$, für das Anhydrid der sehr niedrige $\alpha_D^0 = +39{,}88^0$ gefunden wird.

Lösungen, die Alkohol *A*, Methylalkohol *MA*, oder Aceton *Ac* enthalten, und aus ein bis drei Theilen dieser Zusätze und aus ein bis drei Theilen Wasser bestehen, ergeben zehn Minuten nach der Bereitung nachstehende Zahlen:

Gramm in 100 ccm Lösung	Temperatur	Lösungsmittel	Hydrat		Anhydrid		C
			A	E	A	E	
2,2500	25	1 *MA* + 3 *W*	80,00	51,74	—	—	19,50
2,2500	25	1 *A* + 3 *W*	80,19	52,01	—	—	17,49
2,1375	25	3 *MA* + 1 *W*	—	—	34,25	52,77	13,26
2,1375	25	1 *MA* + 1 *W*	—	—	36,67	53,14	22,25
2,1375	25	1 *MA* + 3 *W*	—	—	38,36	54,08	32,56
2,1375	25	1 *A* + 1 *W*	—	—	36,50	52,67	12,84
2,1375	25	1 *A* + 3 *W*	—	—	38,83	53,80	25,82
2,2500	25	1 *Ac* + 3 *W*	79,77	52,81	—	—	14,28
2,1375	25	1 *Ac* + 3 *W*	—	—	38,92	54,26	21,12
2,1375	25	1 *Ac* + 1 *W*	—	—	37,61	53,33	11,97

C wird also, ziemlich proportional dem Gehalte der Lösungen an Alkoholen oder Aceton erniedrigt, vielleicht weil (nach Osaka) die Dissociation des Wassers zurückgedrängt wird.

Was sonstige Zusätze anbelangt, so wurde, und zwar fast stets genau übereinstimmend für beide Milchzucker-Modificationen, Folgendes gefunden: 1. Starke Säuren spielen die nämliche, vom Affinitäts-Coëfficienten bedingte Rolle wie bei der d-Glykose, sowohl was ihre Natur, als auch was die verschiedenen Concentrationen und Temperaturen betrifft (auch die von 0°). Bei schwachen Säuren, wie Ameisen-, Essig- und Buttersäure, zeigt sich nur eine geringe Beschleunigung der Umwandlungs-Vorgänge, und *C*, sowie die elektrische Leitfähigkeit *L* sinken mit steigendem Moleculargewichte; Weinsäure verhält sich ähnlich, und ohne dass ihre eigene optische Activität erkennbaren Einfluss ausübt; Schwefelwasserstoff beschleunigt schwach, die sehr schlecht leitende Kakodylsäure aber (ihrer ausgeprägt sauren Natur entsprechend) stärker wie Ameisensäure. — 2. Alkalien, bezw. OH-Ionen, wirken weit intensiver wie Säuren bezw. H-Ionen, so z. B. findet man sofort den constanten Drehungswerth, wenn in 100 ccm der Lösungen 10 ccm $^1/_{20}$ n- oder $^1/_{200}$ n-Natronlauge vorhanden sind, und erst bei $^1/_{2000}$ n-Natron-

lauge wird die Veränderung der Drehungen messbar, und führt erst binnen 24 Stunden zum constanten Werthe. Analog wie die Alkalien, aber als schwächere Base entsprechend milder, verhält sich das Ammoniak. Die Erwartung, dass Alkohol die Beschleunigung durch die Alkalien verringere, wird durch den Versuch nicht bestätigt, statt einer Hemmung scheint sogar (aus unbekannten Gründen) das Gegentheil einzutreten. — 3. Alkalisch reagirende Verbindungen zeigen gradweise Verschiedenheiten. Soda giebt, für 10 ccm $^1/_{10}$ n-Lösung, noch momentan die constante Drehung, und wirkt erst bei grosser Verdünnung messbar beschleunigend, merklich noch in $^1/_{4000}$ n-Lösung; zugleich wird auch die Leitfähigkeit L verringert, und es treten hierbei gewisse Regelmässigkeiten auf, die sich vielleicht deuten lassen, wenn man auch dem Milchzucker nach Cohen eine schwach „saure Natur“ zuschreibt. Schwächer beschleunigend wirken Natrium- und Ammonium-Bicarbonat, Cyankalium, Natrium-Wolframat, und in starker Verdünnung auch Borax und Natrium-Molybdat. Lösungen höherer Concentration hingegen, die z. B. in 100 ccm 4,5 g Hydrat α bezw. 4,275 g Anhydrid γ nebst 1,01 g Borax enthalten, zeigen zehn Minuten nach der Bereitung sofort constant $\alpha_D^{25} = +55,86$ bezw. $=58,48^0$, und bei Zusatz von Ammonium-Molybdat erreicht die Lösung des Hydrates den constanten Werth binnen 60, die des Anhydrides schon binnen 35 Minuten, und letzterer steigt dann allmählich bis zu dem des Hydrates an; vielleicht sind in diesen Fällen Bor bezw. Molybdän in das Molecül des Zuckers eingetreten, worauf auch die Veränderung von L hinweist. — 4. Die Neutralsalze, z. B. Natrium-Sulfat und -Acetat, Kalium-Jodid und -Nitrat, Thallium-Nitrat, Rubidium-Chlorid, Ammonium-Chlorid und -Sulfocyanid, Magnesium-Chlorid und -Sulfat, Baryum- und Aluminium-Chlorid, Cadmium-Chlorid, -Bromid, und -Jodid, u. s. f., beschleunigen die Drehungsänderungen sämmtlich in geringem Maasse und ziemlich proportional den zugesetzten Mengen, und vermindern L ein wenig, jedoch stets in höherem Grade für Lösungen des Anhydrides γ; für eine gegebene Lösung bleibt aber L im Verlaufe der Umwandlung constant. Stärker beschleunigend als sämmtliche genannten Salze wirken Bleiacetat und Quecksilberchlorid: ersteres lässt dabei L fast unverändert, und letzteres erhöht es sogar etwas, und zwar für Lösungen des Anhydrides stärker als für solche des Hydrates. Auffällig ist auch, dass sich (unter den gewählten Bedingungen) Rubidiumchlorid dem Anhydride gegenüber wirkungs-

los erweist, Thalliumnitrat bei diesem sogar eine Verzögerung der Drehungsänderung zu bedingen scheint, Chlornatrium aber für Hydrat und Anhydrid völlig indifferent ist (SCHADEE VAN DOES beobachtete für das Hydrat Verzögerung des Rückganges, s. oben). Dieses abweichende Verhalten des Kochsalzes deutet darauf hin, dass auch die (wie oben erwähnt schon von ARNDT und VAUBEL betonte) hydrolytische Spaltung der Salze von Einfluss ist, wozu es anscheinend auch stimmt, dass sich drei-, zwei-, und einbasisches Ammoniumphosphat (die gegen Lackmus alkalisch, neutral, und sauer reagiren) und freie Phosphorsäure, hinsichtlich Beinflussung von Drehungsveränderung und Leitfähigkeit nach der Reihe Monophosphat, freie Säure, Di-, und Tri-Phosphat ordnen; jedenfalls sind für die Beschleunigung nicht ausschliesslich die Dissociations-Zustände maassgebend, sondern auch noch andere, vorerst unübersehbar verwickelte Verhältnisse. Letzteren ist es offenbar zuzuschreiben, dass auch Substanzen wie Phenol oder Rohrzucker und Raffinose nicht ganz ohne Einfluss sind, jedoch nur für das Hydrat, indem sie Beschleunigung und Leitfähigkeit etwas herabsetzen.

Wie betreffs des Glykose-Anhydrides und -Hydrates (s. oben), kann man nach TREY auch hinsichtlich des Milchzucker-Hydrates und -Anhydrides die Frage aufwerfen, ob sie in Lösung schliesslich identisch sind oder nicht. Für eine Verschiedenheit spricht die abweichende Fällbarkeit aus wässeriger Lösung durch Sodazusatz, die Ungleichheit des elektrischen Leitungsvermögens, die andersartige Beeinflussung des Leitungsvermögens von Salzen, das (unter den gewählten Bedingungen) specifische Verhalten der Drehungsänderung gegenüber Zusätzen von Rubidiumchlorid, Thalliumnitrat, Ammoniummolybdat, Phenol, Rohrzucker, Raffinose, u. s. f. Gegen die Verschiedenheit kann man die, auch von SCHMOEGER constatirte Gleichheit von Moleculargrösse, specifischem Gewicht, innerer Reibung, Dispersion, Brechungsvermögen, u. dgl., geltend machen. Zu einer endgültigen Entscheidung reichen aber alle diese Beobachtungen nicht aus, und die Erforschung der Beschaffenheit der Milchzucker-Modificationen und ihrer gegenseitigen Uebergänge muss daher weiteren, noch eingehenderen Untersuchungen überlassen bleiben.

Erwähnt sei noch, dass TREY beim Lösen von einem Theile Hydrat α mit zwei Theilen Anhydrid γ in Wasser, binnen zehn Minuten eine Flüssigkeit mit dem normalen constanten Drehungsbetrage erhielt.

Specifisches Gewicht. Als specifisches Gewicht von Milchzuckerlösungen fand SCHMOEGER bei 20°:

Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht
2,3544	1,0071	16,4120	1,0631
2,6242	1,0082	16,6639	1,0642
4,5820	1,0157	17,2680	1,0666
4,6688	1,0162	17,9170	1,0694
4,9346	1,0170	20,0506	1,0783
5,0949	1,0173	20,3871	1,0799
5,2109	1,0181	23,6354	1,0939
8,3068	1,0301	24,3528	1,0972
10,1650	1,0376	24,7852	1,0992
10,6006	1,0393	25,6825	1,1033
11,2220	1,0418	26,0811	1,1049
11,3794	1,0424	30,1814	1,1233
11,4324	1,0524	32,4619	1,1341
14,8548	1,0566	35,7690	1,1492
15,9500	1,0611	36,0776	1,1513

Calorische Eigenschaften. Die Verbrennungswärme des wasserfreien Milchzuckers beträgt nach STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) bei constantem Volumen 3951,5 cal. für 1 g und 1351,4 Cal. für 1 g-Mol.; bei constantem Drucke 1351,4 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 535,6 Cal.; GIBSON (Z. Ph. 10, 413) fand für die nämlichen Grössen die Werthe 3920,0 cal., 1340,6 Cal., 1340,6 Cal., und 546,4 Cal. Für krystallisirtes Milchzuckerhydrat ermittelten STOHMANN und LANGBEIN 3736,8 cal., 1345,2 Cal., 1345,2 Cal., 610,8 Cal.; GIBSON 3724,0 cal., 1340,6 Cal., 1340,6 Cal., 615,4 Cal, und BERTHELOT und VIEILLE (C. r. 102, 1284; A. ch. VI, 10, 457) 3777,1 cal., 1359,8 Cal., 1359,8 Cal., 596,2 Cal., und zwar untersuchten Letztere ein bei 65° getrocknetes Präparat.

Dass beim Auflösen des Milchzuckers in Wasser eine geringe Temperaturabnahme stattfindet, erwähnte schon 1744 MACHY in seinem „Receuil des dissertations"; die Grösse der Lösungswärme bestimmte jedoch erst BERTHELOT, und zwar für ein Gramm-Molecül zu — 3660 cal.; nach BROWN und PICKERING (S. 71, 756) beträgt sie für 1 g bezw. ein Gramm-Molecül Laktosehydrat — 11,5 bezw. — 4147 cal., und für das Anhydrid — 5,4 bezw. — 1830 cal.

3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Erhitzt man Milchzucker über 130°, so beginnt er sich gelblich zu färben und geht bei 170 bis 180° in Laktocaramel $C_6H_{10}O_5$ (?) über, eine dunkelbraune, glänzende, spröde Masse, die sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol löst, bei längerem Erhitzen auf 175° aber auch in Wasser unlöslich wird (LIEBEN, C. 56, 548). Die durch mässige Caramelisation erhaltenen Producte stehen dem Milchzucker noch nahe, und geben wie dieser bei der Oxydation Schleimsäure; bei den durch weitergehende Caramelisation entstehenden ist dies aber nicht mehr der Fall (GÉLIS, A. ch. III, 52, 355). Das Laktocaramel bildet eine Kupferverbindung, angeblich $(C_6H_9O_5)_2 . Cu$, und beim Fällen mit ammoniakalischem Bleiessig auch eine Bleiverbindung; mit Resorcin oder Pyrogallussäure, und viel Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, lässt es rothe Flocken fallen, die sich in Alkohol dunkelroth, in Alkalien rothgelb lösen, und beim Erwärmen rothbraun bis dunkelbraun werden (IHL, Chz. 9, 485).

Der Milchzucker schmilzt nach LIEBEN (a. a. O.) bei 203,5°; bei der trockenen Destillation liefert er ähnliche Producte wie der Traubenzucker und der Rohrzucker. Nach TREY (a. a. O.) schmilzt das Hydrat bei 202°; die γ-Form sintert schon bei 193°, und zersetzt sich unter starker Ausdehnung und Bildung einer schaumigen Masse bei 201 bis 202°.

4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff und Wasser. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker entstehen Mannit, Dulcit, Milchsäure, Alkohol, Isopropylalkohol, und Hexylalkohol (BOUCHARDAT, A. ch. IV, 27, 75). Beim Erhitzen von Milchzucker mit Wasser tritt bereits bei 110° theilweise, und bei 130° tiefer gehende Zersetzung ein (HOPPE-SEYLER, B. 4, 16); bei 170° entstehen Ameisensäure, Kohlensäure, und Ulminsäure, und bei 180° auch etwas Brenzcatechin (MUNK, H. 1, 357).

Halogene. Durch gemässigte Einwirkung von Brom wird der Milchzucker zu Laktobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ oxydirt (FISCHER und MEYER, B. 22, 361). Um diese darzustellen, lässt man nach RUFF und OLLENDORFF (B. 33, 1806) am besten einen Theil Milchzucker mit sieben Theilen Wasser und 0,8 Theilen Brom bei gewöhnlicher Temperatur und unter häufigem Umschütteln

vier Tage stehen, vertreibt dann das Brom bei höchstens 30° durch einen Luft- und zuletzt durch einen Schwefelwasserstoffstrom, neutralisirt die Bromwasserstoffsäure mit Bleicarbonat, fällt das Bromblei mit Silberoxyd, entsilbert mit Schwefelwasserstoff, concentrirt das Filtrat im Vacuum bei 40° zum Syrup, knetet diesen mit eiskaltem Eisessig aus, spült den Rückstand rasch zwei Mal mit Eiswasser ab, und löst ihn in wenig Wasser; man schüttelt 20 bis 30 Mal mit Aether aus, bis alle Essigsäure entfernt ist, erwärmt mit Calciumcarbonat, concentrirt die Lösung im Wasserbade zum Syrup, übergiesst diesen in einer Reibschale mit Alkohol, verreibt die plötzlich blätterig erstarrende Masse zu Pulver, und wiederholt dies noch zwei Mal. Die aus der Lösung des so gereinigten Calciumsalzes in Freiheit gesetzte Laktobionsäure (Ausbeute etwa 33 Proc.) ist ein farbloser, sehr saurer Syrup, löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol und kaltem Eisessig, gar nicht in Aether, und wirkt nicht reducirend. Das Calciumsalz $(C_{12}H_{21}O_{12})_2 . Ca$ stellt in reinem Zustande ein staubfeines weisses, nicht zerfliessliches Pulver dar, das sich nicht in Alkohol, dagegen so leicht in Wasser löst, dass es aus dieser Lösung durch Alkoholzusatz nicht wieder gefällt werden kann (Ruff und Ollendorff, a. a. O.); bei der Oxydation mit Hydroperoxyd und basischem Ferriacetat entsteht nach Ruff (B. 32, 552; 33, 1806) Galakto-Arabinose $C_{11}H_{20}O_{10}$ (s. diese). Das Salz $(C_{12}H_{21}O_{12})_2 . Ba$ ist nach Fischer und Meyer eine feste, weisse, leicht in Wasser, schwierig in Alkohol lösliche Masse; das aus heisser wässeriger Laktobionsäure-Lösung durch heisse concentrirte Lösungen von Bleiessig oder basischem Bleinitrat fällbare Bleisalz ist aber auch in Wasser unlöslich. Verdünnte Säuren, nicht aber Emulsin (Fischer, B. 27, 3479) spalten die Laktobionsäure in d-Glykose und d-Glykonsäure:

$$C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_7.$$

Isomer mit der Laktobionsäure ist die Galaktosido-Glykonsäure von Fischer und Beensch (B. 27, 2484).

Durch Behandlung von Milchzucker mit grösseren Mengen Brom, oder bei höherer Temperatur (100°) erhält man hauptsächlich d-Galaktonsäure, deren Lakton $C_6H_{10}O_6$ Hlasiwetz und Barth (A. 122, 196) bei dieser Reaction zuerst beobachteten.

Jod wirkt für sich nicht ein, in Borax-haltiger Lösung veranlasst es aber Oxydation, vermuthlich zu Laktobionsäure (Romyn, F. 36, 350). Beim Erwärmen von Milchzucker mit Jod und

Kaliumcarbonat entsteht, neben anderen Producten, etwas Jodoform (MILLON, C. r. 21, 828).

Oxydationsmittel. Sauerstoff und auch Ozon wirken in der Kälte nicht auf Milchzucker ein (GORUP-BESANEZ, A. 110, 86 und 103), oxydiren ihn aber in Gegenwart von heissem Platinmohr (REISET und MILLON, A. ch. III, 8, 285). Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert Kohlensäure, Oxalsäure, d-Weinsäure, Traubensäure, Zuckersäure, und die gelegentlich dieser Reaction 1780 von SCHEELE entdeckte Schleimsäure (LIEBIG, A. 113, 1); die beste Ausbeute an letzterer (etwa 40 Proc.) erhält man nach KENT und TOLLENS (Z. 35, 38), wenn man 100 g grob gepulverten Milchzucker mit 1200 g Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,15 auf dem Wasserbade zu 150 bis 200 ccm eindampft, nach dem Erkalten 200 ccm Wasser zusetzt, die ausgefallenen Krystalle am nächsten Tage abfiltrirt, und sie mit 50 ccm Wasser auswäscht.

Uebermangansaures Kalium oxydirt den Milchzucker bei gemässigter Einwirkung zu Oxalsäure und mehreren anderen, nicht näher untersuchten syrupösen Säuren, bei heftiger Einwirkung jedoch nur zu Kohlensäure und Wasser (LAUBENHEIMER, A. 164, 283); Chromsäure liefert, neben anderen Producten, auch Aldehyd (GUCKELBERGER, A. 64, 98), Kaliumbichromat in verdünnter kalter schwefelsaurer Lösung viel (bis 10 Proc.?) Furol (CROSS und BEVAN, B. 26, 30 und 2522), Kupferoxydhydrat, besonders in alkalischer Lösung, Kohlensäure, Ameisensäure, und eine erhebliche Menge Glykolsäure (HABERMANN und HÖNIG, M. 5, 208). Beim Kochen von Milchzucker mit Kupfervitriol und Natron erhält man, neben Oxalsäure, Pektolaktinsäure, oder, bei Kupferüberschuss, Galaktinsäure (BOEDEKER und STRUCKMANN, A. 100, 264). Die Pektolaktinsäure, $C_8H_8O_6 + 2^1/_2 H_2O$, enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, von denen $1^1/_2$ bei 100° abgegeben werden, bildet einen gelblichen, zerfliesslichen, in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether jedoch unlöslichen Firniss, ist durch Bleiessig fällbar, reducirt bei längerem Kochen in concentrirter Lösung die FEHLING'sche Flüssigkeit sowie ammoniakalische Silberlösung, und giebt amorphe, in Alkohol unlösliche Salze, z. B. $C_8H_6BaO_6 + 4^1/_2 H_2O$, $C_8H_6O_6 . 2Fe_2O_3 . (FeO)_2 + 7H_2O$, u. s. f. Die Galaktinsäure, $C_{14}H_{10}O_9$, ist ein klarer, gelber, nicht flüchtiger, stark saurer Syrup, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, wird aus neutralen Lösungen schon durch Bleizucker gefällt und reducirt die FEHLING'sche Lösung nicht; sie

ist vierbasisch (?) und bildet zwei Reihen amorpher, hygroskopischer, in Alkohol unlöslicher Salze; z. B.:

$C_{14}H_6Ca_2O_9 + 3H_2O$, $C_{14}H_6Pb_2O_9 + 3H_2O$, $C_{14}H_6Hg_2O_9 + 3H_2O$

u. s. f. Natur und Formel der Salze, sowie auch die der beiden Säuren erscheinen unsicher, und weiterer Erforschung bedürftig.

FEHLING'sche Lösung wird von Milchzucker schon in der Kälte, und sehr leicht beim Erwärmen, kräftig reducirt, und STAS hat sogar, nach einer Mittheilung von NIHOUL (Chz. 17, 500), eine quantitative Methode der Kupferbestimmung auf diese Reaction gegründet; ihr Stattfinden beweist, wie schon DUBRUNFAUT hervorhob, dass die beiden Monosen im Milchzucker in ganz anderer Weise verbunden sein müssen, wie in der Saccharose oder Trehalose, die kein Reductionsvermögen mehr besitzen. Die Einwirkung der FEHLING'schen Lösung auf den Milchzucker ist jedoch keine so einfache wie z. B. die auf den Traubenzucker: Versetzt man nämlich Milchzuckerlösung, die mit einem Ueberschusse FEHLING'scher Lösung bis zur völligen Oxydation behandelt wurde, nach dem Abfiltriren des Kupferoxydules mit so viel Salzsäure, dass sie eben schwach sauer reagirt, so ist sie neuerdings im Stande, FEHLING'sche Lösung zu reduciren, und zwar etwa halb so viel wie vorher (HERZFELD, Z. 33, 55; A. 220, 200). Die Ursache dieser Erscheinung, die sich nicht zeigt, wenn man reine alkalische Kupferlösung ohne Seignettesalz anwendet, ist bisher nicht genügend aufgeklärt.

Silber- und Quecksilbersalze reducirt der Milchzucker ebenfalls, und liefert mit ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte, noch leichter aber beim Erwärmen, einen glänzenden Silberspiegel (LIEBIG, A. 98, 132; TOLLENS, Z. 32, 709). Nach STAS ist alkalische Milchzuckerlösung zur Reindarstellung des Silbers ausserordentlich geeignet.

Chlorsilber, mit alkalischer Milchzuckerlösung behandelt, ergiebt nach CAREY-LEA (B. 20, R. 499) etwas Silberchlorür, auch Photochlorid genannt (?).

Alkalien. Trockener Milchzucker (1 Mol.) lässt sich mit trockenem Natrium (2 Mol.) innig verreiben, ohne dass Entzündung eintritt; an feuchter Luft, oder beim Berühren mit einem feuchten Glasstabe, erfolgt diese aber sofort unter Flammenbildung und Abscheidung vieler Kohle. Schliesst man einen Theil Milchzucker und 0,2 Theile Natrium in ein Stanniolhütchen

ein, so verbrennt dieses beim Anzünden nach Art einer Pharaoschlange (ROSENFELD, B. 23, 3147).

Beim Stehen von Milchzuckerlösungen mit verdünnten Alkalien, oder mit Ammoniak (URECH, B. 15, 2132), tritt alsbald Bräunung und Zersetzung ein; besonders intensiv verläuft diese nach DUCLAUX (C. 94, 169) im Sonnenlichte, und liefert als Hauptproduct Milchsäure (bis 50 Proc.), ferner Kohlensäure, viel Essigsäure, und etwas Ameisensäure, aber keinen Alkohol. Beim Erwärmen des Milchzuckers mit Alkalien erfolgt die Bräunung und Zersetzung sehr leicht und rasch (CAZENEUVE und HADDON, Bl. III, 13, 737); erhitzt man mit viel Kalilauge, so entstehen hauptsächlich Kohlensäure und Oxalsäure, nimmt man dagegen Natronlauge, so bildet sich Ameisensäure, Milchsäure, und etwas Brenzcatechin (HOPPE-SEYLER, B. 4, 347), im Ganzen aber auf 1 Mol. Laktose nicht mehr wie 1,45 Aeq. Säure (KJELDAHL, N. Z. 37, 27); erwärmt man aber 10 g Milchzucker mit 500 g fünfprocentiger Kalilauge drei bis vier Tage auf 38 bis 40°, so findet ebenfalls Umsetzung in Milchsäure statt, und zwar auch bei Luftabschluss (NENCKI und SIEBER, J. pr. II, 24, 503). Bei der Kalischmelze wird neben Kohlensäure und Oxalsäure auch etwas Bernsteinsäure gebildet (HLASIWETZ und BARTH, A. 138, 76).

Bei andauernder Berührung mit verdünnten Alkalien erleidet der Milchzucker unter fast gänzlichem Verluste des Drehungsvermögens, ähnliche theilweise Umlagerungen, wie die Monosen (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 14, 156 und 203; Z. 45, 949 und 1090; B. 28, 3078). Erwärmt man 10 g Milchzucker mit 50 ccm Wasser und 10 ccm Normal-Kalilauge drei Stunden auf 100°, so erhält man fast eben soviel d-Galaktose wie bei der gewöhnlichen Inversion, secundär auch etwas Pseudo-Tagatose, aber keine d-Glykose, die vielleicht in Gestalt eines Anhydrides abgespalten wird; ganz analog wirkt auch Bleioxydhydrat ein (R. 15, 92 und 18, 148; Z. 46, 669 und 49, 726).

Kocht man Milchzucker anhaltend mit Kalkhydrat, bis eine abfiltrirte Probe bei weiterem Kochen keinen Niederschlag mehr ausscheidet, so entstehen, neben anderen Zersetzungsproducten, die Calciumsalze der Metasaccharinsäure, und der Isosaccharinsäure, früher auch Maltosaccharinsäure genannt, weil sie von DUBRUNFAUT (Mon. 1882, 520) und CUISINIER (S. ind. 19, 244) zuerst beim Kochen der Maltose mit Kalkmilch beobachtet wurde; sie bildet sich ausserdem in kleinen Mengen (bis 4 Proc.), neben d-Dioxybuttersäure $C_4H_8O_4$, beim Kochen von Oxycellulose

und Hydrocellulose mit Kalk (FABER und TOLLENS, B. 32, 2589; TOLLENS und MUMUROW, B. 34, 1433). In weit höherer Ausbeute als aus Maltose, wenn auch langsamer, lässt sich jedoch die Isosaccharinsäure nach KILIANI (B. 16, 2625; 18, 631) darstellen, wenn man eine kalte Lösung von 1 kg Milchzucker in neun Litern Wasser mit 450 g Kalkhydrat versetzt, sie unter öfterem Umschütteln fünf bis sechs Wochen stehen lässt, die klare braunrothe Lauge abzieht, sie mit Kohlensäure sättigt, das Filtrat aufkocht, und nach abermaligem Filtriren auf zwei Liter concentrirt; es scheiden sich dabei sogleich 150 bis 180 g isosaccharinsaures Calcium ab, und der Rest krystallisirt beim Erkalten binnen 24 Stunden aus, während das metasaccharinsaure Calcium in der Mutterlauge gelöst bleibt, und erst nach mehrmonatlichem Stehen langsam auskrystallisirt (30 bis 35 g). Galaktose, auf die nämliche Weise wie Milchzucker mit Kalk behandelt, giebt nach CUISINIER kein isosaccharinsaures Calcium.

Zerlegt man das, mit kaltem Wasser ausgewaschene, und hierauf trocken gepresste Calciumsalz mit der genau nöthigen Menge Oxalsäure, so erhält man die freie Isosaccharinsäure $C_6H_{12}O_6$, die nach allen ihren Reactionen als

$$CH_2OH.CHOH.CH_2.C(OH)<\begin{matrix}CH_2OH\\COOH\end{matrix},$$

d. i. als α-Methoxyl-α-γ-δ-Trioxy-Valeriansäure, zu betrachten ist (KILIANI, B. 18, 631 und 2514). Sie ist äusserst unbeständig, und beim Eindampfen der farblosen, sauren, stark linksdrehenden Lösung zerfällt sie vollständig in Wasser und ihr Lakton $C_6H_{10}O_5$, das Isosaccharin; lässt man den dünnen Syrup völlig erkalten, und rührt ihn um, so erstarrt er sofort unter bedeutender Wärmeentwickelung zu einem Brei weisser Krystalle, die man nur abzusaugen, mit wenig absolutem Alkohol zu waschen, und bei 60 bis 80° zu trocknen braucht; die Mutterlauge giebt bei neuerlichem Eindampfen eine nochmalige reichliche Krystallisation (KILIANI, B. 18, 631).

Das reine Isosaccharin bildet nach DUBRUNFAUT, CUISINIER, und KILIANI schöne, doppeltbrechende Krystalle, die dem monoklinen Systeme angehören und das Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}6961 : 1 : 0{,}7393$, $\beta = 86^\circ 13'$, haben (HAUSHOFER, Kryst. 8, 379); es reagirt neutral, ist sehr leicht löslich in Wasser (auch in kaltem), in Alkohol, Aether, und Glycerin, schmilzt nach DUBRUNFAUT sowie nach SACK (B. 34, 1429) bei 95°, nach WEHMER und TOLLENS (A. 243, 314) bei 92°, und ist bei weiterem Erhitzen un-

zersetzt flüchtig. Das Drehungsvermögen beträgt nach CUISINIER (a. a. O.) für $c = 10$ $\alpha_D = +63^0$, nach TOLLENS und SCHNELLE (Z. 42, 746; A. 271, 61) für $c = 10$ $\alpha_D = +62{,}97^0$, nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN (Z. Ph. 21, 383) für $c = 9{,}9$ $\alpha_D = +62{,}8^0$, nach MUMUROW (B. 34, 1479) $\alpha_D = +62{,}1^0$, nach TOLLENS und WEHMER $\alpha_D = +61{,}75^0$, und nach FABER und TOLLENS (B. 32, 2589) $\alpha_D = +59{,}8^0$; die Rotation verändert sich bei mehrtägigem Stehen nicht, und wird durch verdünnte Mineralsäuren erniedrigt, durch concentrirte Essigsäure aber auf $\alpha_D = +73{,}5^0$ erhöht (CUISINIER, a. a. O.). Bezeichnet man mit v die Verdünnung in Litern für das Gramm-Aequivalentgewicht, mit μ die moleculare elektrische Leitfähigkeit, mit $100\,m$ die Dissociation in Procenten, mit $100\,k$ die Affinitätsconstante, und mit $\mu\infty$ die elektrische Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, so hat man, für $v = 32$, 64, 128: $\mu = 2{,}72$, 3,59, 4,46; $100\,m = 0{,}76$, 1,00, 1,25; $100\,k = 0{,}00018$, 0,00016, 0,00011; $\mu\infty = 358$ (WALDEN, B. 24, 2028).

Das Isosaccharin ist nicht gährungsfähig, und wirkt nicht reducirend. Beim Kochen mit Salzsäure wird weder Lävulinsäure abgespalten (TOLLENS und WEHMER, B. 19, 708), noch Furol oder Methylfurol (VOTOČEK, Z. B. 27, 665); die Oxydation mit Silberoxyd ergiebt keine Essigsäure, sondern nur Glykolsäure, die Oxydation mit Kaliumpermanganat nur Oxalsäure, und die mit drei Theilen concentrirter Salpetersäure Oxalsäure, Glykolsäure, und Dioxypropenyl-Tricarbonsäure $C_6H_8O_8$, die bei 100° in Kohlensäure und Dioxyglutarsäure $C_5H_8O_6$, d. i. $COOH.CHOH.CH_2.CHOH.COOH$ zerfällt, und bei der Reduction gewöhnliche Glutarsäure, $C_5H_8O_4$, liefert (KILIANI, B. 18, 631 und 2514); bei der Oxydation mit Hydroperoxyd und Ferriacetat, oder mit Bleisuperoxyd, erhielten RUFF, MEUSSER und FRANZ (B. 35, 2367) in geringer Ausbeute ein Pentantriolon, die Isosaccharin-Ketopentose, $CH_2OH.CHOH.CH_2.CO.CH_2.OH$ (s. diese). Natriumamalgam wirkt auf eine alkalische Lösung von Isosaccharin nicht ein; die energische Reduction mit Jod und Phosphor führt nach KILIANI (a. a. O.) zur Methylpropyl-Essigsäure, die gemässigte ergiebt, neben einem unlöslichen Körper $(C_6H_8O_2)x$, hauptsächlich $C_6H_{10}O_2$, d. i. das Lakton der γ-Oxy-α-Methyl-Valeriansäure

$$CH_3.CHOH.CH_2.C\begin{cases}H\\CH_3\end{cases}.COOH,$$

und α-Methyl-Valerolakton $C_6H_{10}O_2$, aus dem GOTTSTEIN (A. 216, 34) mittelst Jodwasserstoff Methylpropyl-Essigsäure erhielt.

Kocht man wässerige Lösungen des Isosaccharins mit Alkalien, alkalischen Erden, u. s. f., so entstehen die Salze der Isosaccharinsäure. Die Alkali- und Erdalkali-Verbindungen sind sämmtlich krystallisirt und linksdrehend (DUBRUNFAUT, a. a. O.; SOROKIN, J. pr. II, 37, 319); das Kalium- und Natrium-Salz zeigen für $c = 5{,}9$ bezw. 6,0 nach VAN EKENSTEIN und JORISSEN $\alpha_D = -6{,}2^0$ bezw. $-6{,}1^0$ (Z. Ph. 21, 383); das Calciumsalz, lufttrocken nach CUISINIER $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ca + H_2O$, bei 100° getrocknet $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ca$, bildet feine weisse Krystalle, und ist erst in 100 Theilen, oder, nach FABER und TOLLENS (a. a. O.), in 83,5 Theilen heissen Wassers löslich, so dass es sich beim Aufkochen der wässerigen Lösung in weissen glänzenden Nadeln, die die ganze Flüssigkeit erfüllen, ausscheidet (CUISINIER; KILIANI, B. 16, 2625). Das Bleisalz bildet weisse, das Kupfersalz schön blaue Krystalle. Bei der Oxydation der Calcium- oder der Blei-Verbindung mit Hydroperoxyd und Ferriacetat, oder mit Bleisuperoxyd, erhält man gleichfalls die oben erwähnte Isosaccharin-Ketopentose, aber auch nur in geringer Ausbeute (RUFF, MEUSSER und FRANZ, a. a. O.).

Eine Formal-Verbindung des Isosaccharins beobachteten LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 20, 341). Das Anilid $C_{12}H_{17}NO_5$ entsteht beim Kochen von einem Theile Isosaccharin mit drei Theilen Anilin, und wird durch Zusatz von Aether gefällt; es krystallisirt in feinen, langen, farblosen Nadeln vom Smp. 165°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zeigt kein Drehungsvermögen, und wird durch verdünnte Säuren oder Alkalien leicht wieder in seine Componenten gespalten (SOROKIN, a. a. O.). Mit Phenylcyanat bildet das Isosaccharin eine Verbindung $C_6H_{10}O_5 . (C_6H_5 . N . CO)_4$; sie ist ein weisses amorphes Pulver vom Smp. 181°, löst sich ziemlich leicht in Aceton und heissem Anilin, und zerfällt, mit Baryt auf 150° erhitzt, in Kohlensäure, Anilin, und Isosaccharin (TESMER, B. 18, 2606).

Säuren, invertirter Milchzucker. Kocht man Milchzucker mit verdünnten Säuren, so entsteht aus ihm, wie LEUCHS bereits 1811 beobachtete und VOGEL bestätigte, ein süsserer Zucker, indem die Laktose invertirt wird und dabei in d-Glykose und d-Galaktose zerfällt (DUBRUNFAUT, C. r. 42, 228; PASTEUR, C. r. 42, 347; TOLLENS und KENT, Z. 35, 40). Dass nur d-Glykose und keine d-Galaktose auftrete, — eine Behauptung, die noch neuerdings LANDOLPH (Chz. 26, R. 314) wieder aufgenommen hat —, ist entschieden unzutreffend, aber auch ein dritter Körper, den DUBRUNFAUT zu beobachten glaubte, bildet sich bestimmt

nicht; vermuthlich wurde dieser Forscher durch die Langsamkeit und Schwierigkeit irre geleitet, mit der die vollständige Hydrolyse des Milchzuckers erfolgt. Nach OST z. B. (B. 23, 3006) geht die Inversion am glattesten vor sich, wenn man einen Theil Milchzucker mit vier Theilen zweiprocentiger Schwefelsäure sechs Stunden, oder mit zehn Theilen derselben Säure vier Stunden, auf dem Wasserbade kochen lässt; URECH fand (B. 18, 3048), dass von drei Lösungen, die in 100 ccm 9,34 g Milchzucker nebst 11,38 g Salzsäure, 17,2 g Milchzucker nebst 1,44 g Salzsäure, und 12 g Milchzucker nebst 32 g Salzsäure enthielten, die erste nach 28tägigem Stehen bei 10° gar nicht, die zweite nach 3stündigem Kochen bloss theilweise, und nur die dritte nach 12stündigem Stehen bei 23° fast vollständig invertirt war; eine Lösung, die in 100 ccm 17,2 g Milchzucker und 4 g Oxalsäure enthielt, zeigte sich dagegen noch nach 8stündigem Kochen unter Rückflusskühlung gänzlich unverändert (URECH, a. a. O.), und nicht stärker als Oxalsäure wirkt auch Citronensäure (STOKES und BODMER, N. 51, 193; JONES, Chz. 13, R. 140). PAVY will jedoch beobachtet haben, dass nach halb- bis einstündigem Kochen mit Essigsäure oder Citronensäure von 2 bis 5 Proc. zwar keine Inversion, aber eine nicht näher erforschte Umwandlung des Milchzuckers stattfinde, die sich in abweichender Ausscheidung des Osazones (s. unten), und in einer Erhöhung des Reductionsvermögens äussere, die bis 25 Proc. beträgt, bei längerem Kochen aber nicht mehr weiter zunimmt. — Durch Magensaft, der etwa 8,3 Proc. freie Salzsäure enthält, wird Milchzucker auch bei stundenlangem Stehen nicht angegriffen (ABBOT, Biol. 28, 789).

Die Wärmetönung bei der Hydrolyse des Milchzuckers beträgt + 7,8 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305). Die Drehung des invertirten Milchzuckers verändert sich mit der Temperatur, und zwar, nach RINDELL (N. Z. 4, 163), gemäss der Formel $\alpha_D = +70{,}608^\circ - 0{,}152\,t$; KANONNIKOFF fand $\alpha_D^{20^\circ} = +68{,}32^\circ$ (C. 91 b, 851). Das Reductionsvermögen des invertirten Milchzuckers gegenüber FEHLING'scher Lösung ist nach SOXHLET gleich dem des Invertzuckers, und nicht, wie man früher annahm, gleich dem des Traubenzuckers. Aus der älteren Lösung OST's fällen, bei gewichtsanalytischer Arbeit, und bei zehn Minuten Kochdauer, 50 mg invertirten Milchzuckers 152 bis 153 mg Kupfer (B. 23, 3003). Zur Reduction von 100 ccm der KNAPP'schen bezw. SACHSSE'schen Quecksilberlösung sind 220,0 bezw. 387,0 mg invertirten Milchzuckers in halbprocentiger, und 223,0

bezw. 388,0 mg in einprocentiger Lösung erforderlich, so dass also 1 g des Zuckers in einprocentiger Lösung 448 ccm der KNAPP'-schen, oder 258 ccm der SACHSSE'schen Lösung reducirt.

Beim anhaltenden Kochen von Milchzucker (100 g) mit verdünnter Schwefelsäure (10 g H_2SO_4 + 200 g Wasser) oder Salzsäure erhält man neben Ameisensäure auch Lävulinsäure, etwa in derselben Menge, wie aus Traubenzucker (RODEWALD und TOLLENS, N. Z. 4, 91). Nach CONRAD und GUTHZEIT (B. 19, 2875 und 2849) entstehen, beim 17 stündigen rückfliessenden Kochen im Wasserbade, aus einer Lösung von 100 g Milchzucker nebst etwa 10 g Salzsäuregas zu 250 ccm, 18,5 bis 19,5 g Huminstoffe, 11 bis 12 g Ameisensäure, und 29,0 bis 31,5 g andere Säuren, darunter Lävulinsäure.

Bei der Einwirkung von Salzsäure in kalt gesättigter methylalkoholischer Lösung bildet sich viel α-Methyl-Glykosid (FOERG, M. 24, 357).

5. Gährung und Verhalten gegen Enzyme.

Alkoholische Gährung. Nach älteren Angaben, z. B. von LUDOLD (J. pr. I, 77, 282) und SCHIEL (A. 132, 152), sollte der Milchzucker in Gegenwart von viel Bierhefe allmählich in alkoholische Gährung übergehen, und dabei Alkohol, Kohlensäure, Glycerin, Bernsteinsäure, und etwas Milchsäure liefern. STONE und TOLLENS (Z. 38, 1161) erhielten mittelst Bierhefe und Nährlösung nach 12 Tagen nur 6,5 Proc. Kohlensäure, neben Essigsäure, Buttersäure, und Wasserstoff, und schlossen hieraus, dass die Gährung keine echt alkoholische, sondern eine durch gleichzeitig anwesende Spaltpilze bedingte sei. In der That hatten schon PASTEUR (C. r. 42, 347), BERTHELOT (A. ch. III, 50, 332 und 362), und BOUCHARDAT (A. ch. IV, 27, 75) beobachtet, dass, wie später auch BOULLANGER bestätigte (C. 97b, 1011), Hefe zwar in Milchzuckerlösung wachsen, sie jedoch nicht vergähren könne, es sei denn nach vorheriger Inversion. Nun sollte zwar das Invertin der Bierhefe nach BEYERINCK (C. 89, 81) und DASTRE (C. r. 96, 932) im Stande sein, den Milchzucker zu hydrolysiren, FISCHER (B. 27, 2895 und 3479) und BOURQUELOT erwiesen jedoch diese Angabe für das Invertin und für die gemischten Enzyme der Bierhefe, und BEYERINCK (C. 98b, 461) auch für das Invertin der Weinhefe als irrthümlich; es steht ferner zweifellos fest, dass bei Ausschluss aller fremden Fermente, also unter Anwendung

von Reinculturen, keine einzige der echten Alkoholhefen den Milchzucker in Gährung versetzt (HANSEN, C. 88, 1209; FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 1031), und dass auch die reine Zymase der Bierhefe dies nicht vermag (BUCHNER und RAPP, B. 31, 1090); das Nämliche gilt für einige andere, in dieser Hinsicht untersuchte Saccharomyceten, z. B. S. ruber (DEMME, C. 90, 883), S. pyriformis (WARD, C. 92b, 236), S. Zopfii (ARAKI, Z. 47, 1084), die Sakehefe (KOZAI, Chz. 24, R. 194), S. opuntiae (ULPIANI, Chz. 27, 361), Schizosacch. octosporus und Logos (BEYERINCK, Chz. 18, R. 205; KALANTHAR, H. 26, 88), u. s. f. Auch Hefen, die nach dem Verfahren DUBOURG's an Milchzuckerlösung „acclimatisirt“ sind, vergähren diesen Zucker nicht (C. r. 128, 440), sollen aber nach DIENERT (C. r. 129, 63) reichliche Mengen eines ihn hydrolysirenden Enzymes, einer Lakto-Glykase, ausscheiden; andere Forscher bestreiten indessen, wie schon oben erwähnt, die Züchtungsresultate von DUBOURG und DIENERT.

Die unter dem Namen „Hefe“ beschriebenen Mikroorganismen von DUCLAUX, ADAMETZ, KAYSER, STECKHOFEN, WEIGMANN, WINKLER, QVIST, MARPMANN, u. A., sind in Wirklichkeit keine echten Hefen, sondern Torulaceen (ADAMETZ, C. 93b, 111); sie erregen bei 25 bis 30°, einige auch noch bei 50°, kräftige alkoholische Gährung, erzeugen grosse Mengen Alkohol (ADAMETZ, C. 89, 260; MARTINAND, C. r. 108, 1067; KAYSER, C. 91b, 548), und enthalten sämmtlich bedeutende Antheile Lakto-Glykasen (BEYERINCK, C. 97b, 1012), die sich vor Invertin und analogen Enzymen durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen gewisse Zusätze auszeichnen, und z. B. durch zehnprocentigen Alkohol oder durch 1,6 Proc. Milchsäure in ihrer Wirksamkeit nicht im Geringsten behindert werden (BOKORNY, Bioch. 2, 72). Vermuthlich gehören hierher auch die oben angeführte sogen. „Milchzuckerhefe“, die nach FISCHER und THIERFELDRR (a. a. O.) den Milchzucker leicht und vollständig in Alkohol und Kohlensäure überführt, ferner die mannigfaltigen Milchzuckerhefen der Käsereien (MAZÉ, Chz. 27, R. 57), und der im Käse vorkommende sogen. Saccharomyces (oder Lactomyces) inflans, der den Milchzucker rasch und unter heftiger Kohlensäureentwickelung, zu vergähren vermag (BOCHICCHIO, Chz. 18, R. 108). Bald als Saccharomyceten, bald als Torulaceen findet man auch die verschiedenen, im Kumys und Kefir enthaltenen, noch wenig erforschten Fermente bezeichnet; meist nimmt man an, dass die Wirkung der letzteren auf einer Symbiose von Spaltpilzen und alkoholische Gährung erregenden

Mikroorganismen beruhe, wobei den ersteren nur die Abscheidung eines invertirenden Enzymes obliege, — doch ist diese Ansicht, sowie auch das Vorhandensein und die Beschaffenheit der Enzyme keineswegs unbestritten (Beyerinck, C. 89 b, 461 und 93, 619; Tzscheppe, C. 89 b, 457; Steckhofen, Z. 44, 493; Essaulow, C. 95, 1072; Freudenreich, C. 97, 782; Schippin, Chz. 25, R. 6); das Nämliche gilt auch betreffs des sogen. „Mazun“, eines dem Kefir ähnlichen, in Armenien üblichen Getränkes (Emmerling, C. 98 b, 442; Kalanthar, H. 26, 88; Lindner, C. 1901, 56 und 404), sowie des sogen. ägyptischen und syrischen „Laben“ oder „Leben“ (s. unten). Nach Fischer (B. 27, 3479) geben die Kefirkörner selbst an Wasser eine gegen Alkohol ziemlich beständige, den Milchzucker hydrolysirende Kefir-Lakto-Glykase ab, und ausserdem ein den Rohrzucker invertirendes Enzym; nur das letztere zieht Wasser aus den Zellen der Milchzuckerhefe (aus Kefir) aus, während die lufttrockene und mit Glaspulver zerriebene Hefe auch Lakto-Glykase in Lösung gehen lässt. Man kann hiernach vermuthen, dass, wie der Rohrzucker, so auch der Milchzucker vor Eintritt der Vergährung invertirt werde. — Der zu den Sprosspilzen gehörige sogen. Saccharomyces apiculatus, und die verschiedenen Mycoderma-Arten, vergähren den Milchzucker nicht (Hansen, a. a. O.), und enthalten auch keine Lakto-Glykase.

Der Lakto-Glykase verwandte oder ähnliche Enzyme sollen nach einigen Autoren im Pflanzenreiche, — auch abgesehen von Schimmelpilzen und Bacterien (s. unten) —, ziemlich häufig vorkommen, z. B. nach Beyerinck (C. 89, 81) und Bernheim (C. 89, 261) unter den diastasischen Enzymen der Gerste. Die einschlägigen Angaben sind jedoch mit Vorsicht aufzunehmen, da Milchzucker, wie Fischer (B. 27, 2895 und 3479) zeigte, und Bourquelot (C. r. 121, 693) sowie Wroblewski (C. 1902, 272) bestätigten, auch z. B. durch das im Pflanzenreiche weit verbreitete Emulsin hydrolysirt wird, was in früherer Zeit nicht bekannt war; neuerdings vermuthen freilich einige Autoren, dass reines Emulsin, wie es z. B. im Kirschlorbeer, in Polyporus sulfureus, Aspergillus niger, u. s. f., auftrete, unwirksam sei, und dass nur die Extracte jener Pflanzen Hydrolyse bewirken, die neben Emulsin noch eine eigentliche Lakto-Glykase enthalten, wie das z. B. für die Mandeln und anderen Rosaceen zutrifft (Pottevin, Bioch. 1, 442; Bourquelot und Hérrissey, C. r. 137, 56).

Mit Sicherheit festgestellt ist das sehr häufige Auftreten von

Lakto-Glykasen im Thierreiche. Nachgewiesen sind sie u. a. in den Säften zahlreicher niedriger Thiere, z. B. Insecten, Würmer, Crustaceen, und Seeigel (KOBERT, Bioch. 2, 37), in den Enzymen des Ptyalins, Pepsins, Trypsins, und Labes (RICHMOND, C. 93, 101), in der Magen- und Darmschleimhaut menschlicher und thierischer Neugeborener und Säuglinge (PAUTZ und VOGEL, Biol. 32, 304; WEINLAND, Biol. 38, 16), in der Dünndarmschleimhaut von Kälbern, jungen Hunden, Pferden, und Kaninchen (FISCHER und NIEBEL, C. 95, 499; RÖHMANN und LAPPE, B. 28, 2506; WEINLAND, a. a. O.), im Dünndarme erwachsener Hunde, Schweine, und Pferde (WEINLAND, a. a. O.), und im Pankreas junger und älterer Hunde (WEINLAND, Biol. 38, 606); durch Fütterung mit Milch oder Milchzucker kann der Gehalt an Lakto-Glykase meist erhöht, und bei jungen Kaninchen und Hunden oft monatelang unvermindert erhalten werden, auch ist die Wirkung eine so kräftige, dass z. B. schon geringe Mengen des Extractes aus Kälber-Dünndarm 22 g Laktose bei 39° binnen vier bis fünf Stunden völlig invertiren (WEINLAND). Nicht vorhanden ist Lakto-Glykase im Dünndarme von erwachsenen Rindern, Schafen, Kaninchen, und Hühnern (WEINLAND, a. a. O., RÖHMANN und LAPPE, a. a. O.; PREGER, Pf. 61, 359; MENDEL, Pf. 63, 436), in der Niere der Pferde (GÉRARD, C. r. 134, 1248), und im Blutserum der von FISCHER und NIEBEL geprüften höheren und niederen Thiere (C. 95, 499).

Von den durch STOKLASA und seine Mitarbeiter isolirten thierischen Zymasen bewirken einige mit Leichtigkeit Hydrolyse und Vergährung des Milchzuckers, z. B. die Zymase aus Pankreas (SIMAČEK, C. 1903 b, 589).

Von den Schimmelpilzen erregt die sogen. Ananashefe alkoholische Gährung, jedoch langsam und unvollständig (KAYSER, C. 92, 483), und ebenso Mucor javanicus (WEHMER, Chz. 24, R. 334), M. Cambodja (CHRZASCZ, Chr. 25, R. 170), Monilia variabilis (LINDNER, C. 1901, 56 und 404), und Eurotiopsis Gayoni, der gleichzeitig eine Malto-Glykase und eine Lakto-Glykase enthält (LABORDE, C. 97, 506). Keine Gährung bewirken Aspergillus oryzae (KOZAI, Chz. 24, R. 194), Amylomyces α, β, γ und μ (SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049) sowie Mucor alternans (DUBOURG, C. r. 128, 440); Mucor mucedo und racemosus wachsen zwar in Milchzuckerlösungen, vergähren sie aber nur nach vorheriger Inversion (FITZ, B. 9, 1352) und das Nämliche gilt von einigen Arten Monilia, z. B. Monilia albicans (LINOSSIER und ROUX, C. r. 110, 868), und Monilia sitophila (WENT, C. 1901 b,

150). Dagegen scheinen Penicillium glaucum und Aspergillus niger, sobald ihr Mycel entwickelt ist, ein invertirendes Enzym auszuscheiden, da sie von diesem Zeitpunkte an den Milckzucker vergähren; BOURQUELOT und HÉRISSEY (C. r. 121, 693) bestreiten dies, und nach DUCLAUX (C. 89b, 45) handelt es sich, wie auch in mehreren anderen der oben erwähnten Fälle, nicht um eine wirkliche Vergährung, sondern um blosse Assimilation und Verbrennung, als deren Product nicht Alkohol auftritt, sondern Oxalsäure; POTTEVIN hinwiederum giebt an, dass Milchzucker durch Aspergillus niger, der entsprechend acclimatisirt wurde, zweifellos wirklich vergohren werden kann, und dass das Nämliche auch für mehrere andere β-Galaktoside gilt (Bioch. 1, 442).

Gewisse Spaltpilze, die bereits FITZ (B. 11, 45), VIETH (C. 87, 248), LORIN (F. 18, 107), und Andere beobachteten, erzeugen gleichfalls aus Milchzucker Alkohol, jedoch zumeist nur in Mengen von wenigen Procenten, und als Nebenproduct (s. unten); relativ viel Alkohol, neben kleinen Antheilen höherer Alkohole, liefern nach DUCLAUX (A. a. 5, 74) nur einige Arten Tyrothrix, z. B. Tyrothrix claviformis und catenula, bei anaërober Lebensweise, sowie Actinobacter polymorphus. Den Laktoglykasen-Gehalt solcher und ähnlicher Bacterien hatte schon 1882 NAEGELI nachgewiesen.

Die Wärmetönung bei der Gährung des Milchzuckers untersuchte RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1), doch können die von ihm angegebenen Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen.

Milchsäure- und Buttersäure-Gährung. Sämmtliche Mikroorganismen, die den Trauben- und Rohrzucker in Milchsäuregährung versetzen, vergähren, wie MITSCHERLICH 1841 wahrnahm, auch den Milchzucker (nicht aber umgekehrt!), jedoch nicht in sterilisirter Lösung, sondern nur in Anwesenheit von Nährlösung, und wo möglich von basischen Substanzen; die Gegenwart der letzteren ist erforderlich, da die meisten Milchsäurefermente in hohem, und einige von ihnen sogar in ungewöhnlichem Grade empfindlich gegen freie Säuren sind. Einer der Haupterreger der spontanen Milchsäuregährung, HUEPPE's Bacillus acidi lactici, von dem 1 g feuchte Masse nach HAACKE (C. 1902, 1122) etwa 18 Milliarden Individuen enthält, die bei voller Thätigkeit in einer Stunde etwa 15 kg Milchzucker zersetzen könnten, ist z. B. nicht mehr im Stande, den Milchzucker zu vergähren, sobald 0,01 bis 0,02 Proc. freier Salzsäure, 0,20 bis 0,25 Proc. Phosphorsäure, oder 0,04 Proc. Milchsäure vorhanden sind (HIRSCHFELD, C. 90b,

98*

627; Timpe, Chz. 17, 757); in der Milch vermag er daher nicht mehr als 0,5 bis 0,6 Proc. Milchsäure zu bilden, d. h. soviel, als die basischen Phosphate und das lösliche Caseïn der Milch zu neutralisiren im Stande sind, und Zusätze von Pepsin und Pankreatin, die Caseïn-lösend wirken, befördern deshalb den Fortgang der Gährung (Hirschfeld, a. a. O.; Cohn, H. 14, 75).

Von einer Einheitlichkeit der Milchsäuregährung kann übrigens beim Milchzucker ebenso wenig die Rede sein wie beim Traubenzucker (s. diesen), und es giebt eine grosse Zahl auch in gewöhnlicher Milch vorkommender Gährungserreger, die die Laktose bald rasch und vollständig, bald langsam und nur theilweise in Milchsäure überführen, und bald nur d-, bald nur l-Milchsäure, bald auch ein wechselndes Gemisch beider, oder endlich i-Milchsäure liefern (Günther und Thierfelder, C. 96, 269; Leichmann, C. 96, 824; Kozai, Chz. 23, R. 193; Péré, Chz. 18, R. 7 und C. 98, 518; Epstein, C. 1900b, 491). Von maassgebendem Einflusse hierbei sind, wie schon Kayser (C. 95, 92) und Baier (Ö. 24, 612) wahrnahmen, die Versuchsbedingungen, namentlich Reaction, Zusammensetzung, und Stickstoffgehalt der Nährlösung, Gegenwart störender Zusätze, Luftzutritt, und Temperatur. Was letztere anbelangt, so verhalten sich die verschiedenen Gährungserreger nicht alle in gleicher Weise; Hueppe's Bacillus gedeiht zwischen 10 und 45,5°, nach Richet (C. r. 88, 750), aber auch noch bei 52° vortrefflich, Reichardt (A. ph. III, 5, 210) fand bei der gewöhnlichen (unreinen) Milchsäuregährung ein Optimum von 30°, und Delacroix (J. ph. V, 23, 287) erzielte mittelst des von Pasteur gezüchteten Fermentes bei 50 bis 52° fast vollständige Vergährung, falls genügend Caliumcarbonat zugesetzt, öfters umgerührt, und von Zeit zu Zeit keimfreie Luft eingeleitet wurde. Bei niedrigerer Temperatur erfolgt die Gährung jedenfalls langsamer und auch weniger vollständig, Mayer (C. 91b, 352) erhielt z. B. aus 100 Theilen Milchzucker nur 81,8 Theile Milchsäure, nebst 3,7 Theilen Kohlensäure und anderen Säuren.

Was den Luftzutritt betrifft, so werden manche Fermente, wie Bacillus acidi lactici, stark durch ihn behindert (Leichmann, C. 99b, 264), und vergähren daher auch innerhalb der Lösung, oder auf dem Boden des Gefässes, mehr Laktose als an der Oberfläche; bei anderen, z. B. Bacillus lactis aërogenes, ist das Umgekehrte der Fall, und sie gedeihen daher an der Oberfläche am besten und kräftigsten (Leichmann, C. 99b, 218); noch andere endlich sind in der Regel aërob, vermögen aber ohne merkliche

Beeinträchtigung auch anaërob zu leben, und bewirken in beiden Fällen Gährung (GÜNTHER und THIERFELDER, a. a. O.). Der von einigen Autoren vermuthete Zusammenhang zwischen Aërobiose und Empfindlichkeit gegen Säure scheint in solcher Allgemeinheit nicht zu bestehen.

Ueber die Frage, ob der Milchsäuregährung stets eine Inversion des Milchzuckers vorausgehe, oder ob auch eine directe Vergährung möglich sei, sind die Ansichten immer noch getheilt; die meisten Forscher neigen sich der ersteren Meinung zu, lassen es aber zum Theil noch dahingestellt, ob die Hydrolyse in allen Fällen durch ein besonderes Enzym erfolge (HUEPPE, C. 84, 315).

Alkohol entsteht bei der eigentlichen Milchsäuregährung nicht (MAYER, a. a. O.), doch kommen in der Mundhöhle und im Darmcanale, in den Fäces, und auch in der Milch, gewisse noch wenig bekannte Bacillen und Bacterien vor, die aus Milchzucker gleichzeitig Milchsäure und Alkohol erzeugen (VIGNAL, C. r. 105, 311; BIENSTOCK, B. 17, R. 383; GROTENFELD, C. 89, 595; HAACKE, Chz. 26, R. 86); dass hingegen der Micrococcus acidi paralactici Alkohol ergeben soll, ist irrthümlich, ebenso wie die Angabe, dass er zuweilen den Milchzucker gar nicht vergähre; vermuthlich erklärt sich diese Behauptung aus der Beobachtung NENCKI's (C. 90, 885), dass dieser Mikrococcus, längere Zeit auf festen Nährböden cultivirt, allmählich die Fähigkeit, Gährung zu erregen, fast vollkommen verliert. Bedeutende Mengen Alkohol sind, neben Milchsäure, im Kefir, Kumys, und Mazun enthalten, und wurden anfänglich, wenigstens in ersterem, als Producte des Bacillus caucasicus betrachtet (BEYERINCK, C. 89b, 461; 92, 446). Nach neueren schon oben erwähnten Forschungen beruhen indessen die Gährungsvorgänge, die zur Erzeugung jener Getränke führen, auf verwickelten Symbiosen verschiedener, noch ungenügend erforschter, keinesfalls aber einheitlicher Mikroben; die hierbei in Frage kommenden Milchsäure-Bacterien stellen nach SCHIPIN (Chz. 25, 1075; 26, R. 205) mehrere selbstständige Arten dar; die des Kumys sollen rein anaërob sein, und die des Kefir schon bei 0° gedeihen, ihr Optimum bei 20 bis 30° haben, und bei 57° binnen 30 Minuten absterben. Bacterien ähnlicher, aber nicht identischer Art finden sich nach GEORGIADES (Chz. 23, R. 177), sowie RIST und KHOURY (Chz. 26, R. 42) auch im „Leben“ oder „Laben“, einem in Aegypten und Syrien üblichen Nährmittel aus coagulirter Milch; sie erzeugen viel Milchsäure, Kohlensäure, und Essigsäure, sowie etwas Alkohol und Glycerin. Endlich sollen ver-

wandte Milchsäure-Bacterien auch in vielen frisch bereiteten Käsen vorkommen, und nach FREUDENREICH (Chz. 26, R. 177) eine wichtige Rolle beim Reifen der Käse spielen.

Unter den von HENNEBERG (Ö. 30, 1065; C. 1901, 650) beschriebenen Milchsäure-Bacterien vergähren Laktose nur die der Classen 2, 3, 4, und in geringerem Grade 5. Von Bact. casei I bis IV wird Milchzucker schwieriger und langsamer wie d'-Glykose vergohren (LEICHMANN und BAZAREWSKI, C. 1900b, 56), und von den Milchsäure-Bacterien der Sauerkraut- und Rüben-Gährung nur in Symbiose mit anderen Mikroben (EPSTEIN, C. 99b, 1128); reichliche Mengen Milchsäure ergeben indessen einige der sehr variations-fähigen Tyrothrix-Arten (DUCLAUX, A. a. 5, 74; WINKLER, C. 95b, 1050), die Bacillen der Fleischfäulniss (TISSIER und MARTELLY, Chz. 27, R. 10), sowie Bacillus prodigiosus, Ascobacillus citreus, Proteus mirabilis, und eine Anzahl Coccen, die gleichzeitig oft auch viel Labenzym ausscheiden (GORINI, Bl. B. 9, 137; Chz. 26, R. 54). Bacterium coli in seinen mannigfachen Abarten vergährt sterilisirte Milchzuckerlösung nicht, liefert aber bei Zusatz von Nährlösung, gleichgültig ob Luft zutritt oder nicht, viel Milchsäure (meist l-Milchsäure), und kleine Mengen Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, und Ameisensäure (BAGINSKY, H. 12, 434; 13, 352; PÉRÉ, C. 98, 518; s. BARTHEL, C. 1900b, 492); auch der Cholerabacillus erzeugt in schwach alkalischen Lösungen von Milchzucker so viel Paramilchsäure, dass diese binnen Kurzem seine Lebensthätigkeit vernichtet (FERRAN, C. r. 115, 361); ihre Gesammtmenge bleibt aber weit hinter jener zurück, die z. B. Lösungen von Traubenzucker liefern, auch sind viel Nebenproducte vorhanden (GOSIO, C. 95, 278).

Dass das Enzym des Labes, das Chymosin, unter Umständen Milchzucker in Milchsäure überführen soll, wie dies SOXHLET annahm (J. pr. II, 6, 29), ist nach HEINTZ (J. pr. II, 6, 374), HAMMARSTEN, BOKORNY (Chz. 25, 3), und anderen Forschern, nicht zutreffend.

Was die Umwandlung des Milchzuckers zu Milchsäure im Magen anbelangt, so ist es nicht ausgeschlossen, dass neben Mikroben- und Enzym-Wirkungen auch unmittelbare Reactionen der Schleimhaut-Epithelzellen in Frage kommen (HEINE, C. 96, 119).

Buttersäure wird theils aus den milchsauren Salzen, theils auch direct aus Milchzucker, durch eine grosse Anzahl aërober und anaërober Mikroorganismen gebildet (FITZ, B. 11, 45; 15, 879; 16, 844; BAGINSKY, a. a. O.; KEDROWSKI, Chz. 16, R. 146;

Baier, C. 95, 697; Prazmovski; Liborius). Nur wenige von ihnen sind näher untersucht; Weigmann z. B. beschrieb zwei in der Butter vorkommende Bacterien, die viel Buttersäure, etwas Alkohol und Butylalkohol, wenig höhere Alkohole, und eine grosse Menge (bis zwei Volume der Lösung) eines aus 98 Proc. Kohlensäure und 2 Proc. Wasserstoff bestehenden Gases ergaben (C. 90b, 759); ebenso lieferte ein Bacillus, den Botkin (C. 92, 484) aus Milch isolirte, durch angeblich directe Vergährung des Milchzuckers viel Normal-Buttersäure und Normal-Butylalkohol, etwas Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, und Bernsteinsäure, sowie ein, gleiche Theile Wasserstoff und Kohlensäure enthaltendes, Gasgemisch; directe Vergährung durch eine rein anaërobe Clostridium-Art aus Käse will auch Buri beobachtet haben (C. 98, 268). In manchen Käsen findet sich eine dem Bac. amylozymicus von Perdrix sehr ähnlicher Bac. saccharo-butyricus vor, der aus Milchzucker in stickstoffhaltiger Nährlösung unter stürmischer Vergährung reichlich Buttersäure, keine Milchsäure, etwas Ameisen- und Valeriansäure, etwas Alkohol und Aceton, und viel Gas erzeugt, das 30 bis 40 Proc. Kohlensäure, 66 Proc. Wasserstoff, und 1 bis 2 Proc. Methan enthält (Klecki, Chz. 20, R. 208; C. 96b, 254). Von den durch Schattenfroh und Grassberger (C. 99b, 1060) beschriebenen Arten des Granulobacter saccharobutyricus immobilis vergährt die eine den Milchzucker nur schwierig und zwar zu Buttersäure, während ihn die andere leicht angreift, aus seiner wässerigen Lösung wenig Buttersäure und viel d-Milchsäure, aus seiner Lösung in Milch aber wenig d-Milchsäure und viel Buttersäure ergiebt. Mehrere ähnliche Bacterien kommen nach denselben Autoren auch in der Marktmilch vor (C. 99, 1249): einige unter ihnen sind aërob und bilden neben viel Buttersäure auch viel Bernsteinsäure, andere sind anaërob und führen die Laktose (jedoch nicht vollständig) in viel Buttersäure, d- und i-Milchsäure, Spuren höherer Alkohole (unter denen aber Butylalkohol fehlt), und viel Gase über.

Schleimige Gährung. Nach Guillebeau (1892) und Tillmanns (C. 1902b, 1337) finden sich in der Milch eine grosse Anzahl Mikroben der verschiedensten Classen vor, die theils wirkliche schleimige Gährung verursachen, und dabei zuweilen noch mannigfache Nebenproducte, namentlich flüchtige und nicht flüchtige Säuren, liefern, theils, ohne eigentliche Gährung zu erregen, nur grosse Mengen Schleim absondern. Nach Schmidt-Mühlheim z. B. (L. V. 28, 91) versetzt ein in der Milch vorkommender

Mikrococcus den Milchzucker in schleimige Gährung, wobei weder Kohlensäure noch Mannit, sondern nur ein zäher schlüpfriger Gummi abgeschieden wird; das Temperatur-Optimum liegt bei 30 bis 40°, die Tödtungstemperatur bei 65°; schon sehr kleine Mengen Borsäure und Phenol bringen die Entwickelung dieses Pilzes völlig zum Stillstande. Einen anderen Gährungserreger, dessen Optimum bei 45 bis 50° liegt, beobachtete LEICHMANN (L. V. 43, 375); er erzeugt viel Gummi, etwas Milchsäure, und eine kleine Menge Alkohol. Ferner entdeckte auch KRAMER (M. 10, 467) einen eigenthümlichen Coccus, der Milchzucker in neutraler mit Nährstoffen versetzter Lösung in schleimige Gährung überführt; KRAMER's Bacillus viscosus vini und Bacillus viscosus sacchari sind hierzu nicht im Stande, wohl aber VAN LAER's Bacillus viscosus I bis II (VANDAM, Bl. B. 9, 257), der Mikrococcus gummosus von HAPP (C. 94, 161), dessen Optimum schon bei 15 bis 20° liegt, der Coccus lactis viscosi von GRUBER (Chz. 26, R. 348), der Bacillus lactorubefaciens von GRUBER (Chz. 26, R. 144), und der Carphococcus pituitocarpus von HOHL (Chz. 27, 170). Leuconostoc mesenterioïdes ergiebt zwar etwas Milchsäure, bildet aber keine Dextranhülle, und wirkt nicht invertirend (LIESENBERG und ZOPF, N. Z. 29, 360); auch der aërobe Bacillus lactis viscosus von ADAMETZ (L. V. 20, 185; C. 90, 431) erregt keine wirkliche Schleimgährung, obwohl er die Lösungen zäh und fadenziehend macht; setzt man z. B. einem Liter gesunder Milch einige Tropfen durch diesen Bacillus „schleimig" gemachter Milch zu, so kann man nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das Gefäss umkehren, ohne dass sein Inhalt ausläuft. Die von Bacillus lactorubefaciens befallene Milch lässt sich nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in meterlange Fäden ausziehen (GRUBER, Chz. 26, R. 144), und ähnlich wirkt schon bei 15 bis 20° das Bacterium lactis longi der schwedischen „Zähmilch" (PETERSON, C. 1900, 307); letzteres gehört aber zu den nach WEIGMANN (C. 90, 431) nicht seltenen Formen, die fähig sind, echte schleimige Gährung hervorzurufen, bildet nach PETERSON neben dem Gummi auch viel d-Milchsäure, und ist von Bacillus lactis acidi nur biologisch, nicht morphologisch zu unterscheiden.

Oxydations-Gährung. Der Entstehung von Oxalsäure unter dem Einflusse einiger Schimmelpilze ist bereits weiter oben gedacht worden. Bacterium xylinum und Bacterium aceti vergähren den Milchzucker nicht (BROWN, S. 51, 638), obwohl sie

in seiner Lösung zu wachsen vermögen; Essigsäure liefert von HENNEBERG's Essigsäure-Bacterien allein Bacillus industrium (Chz. 21, R. 166), und in bedeutender Menge Bacillus lactis aërogenes (BAGINSKY, H. 12, 442; EMMERLING, B. 33, 2477), sowie ein zuweilen in der Milch auftretender Bacillus (CAMPBELL, Chz. 22, R. 189); einige von BÉCHAMP (C. r. 63, 451) als Essig-erzeugend angeführte Mikroben sind nicht genügend untersucht. Bestimmt unrichtig ist aber die Angabe, das Saccharomyces Hansenii aus Milchzucker Essigsäure bilde, er sondert vielmehr, ebenso wie Sclerotiania sclerotiorum, Oxalsäure ab (ZOPF, B. 7, 94).

Andere Spaltpilz-Gährungen. Von der grossen Anzahl Gährungserscheinungen, die zahlreiche andere, meist nur wenig bekannte Mikroorganismen veranlassen, können hier nur einige wenige erwähnt werden. Bacillus stoloniferus, Bac. incanus, Bac. inunctus, und Bac. flavescens, die im Sumpfwasser vorkommen, geben Alkohol und Säuren (POHL, Chz. 16, R. 92); die Bacillen des russischen Sauerkohles oder Borscht Milchsäure und Essigsäure (EPSTEIN, Chz. 23, R. 254); Amylobacter äthylicus und butylicus Alkohol bezw. Butylalkohol und viel Säuren (DUCLAUX, C. 96, 122); Bacillus äthaceticus, sowie die Pneumonie-Coccen Alkohol, Essigsäure, Milchsäure, etwas Ameisensäure, und Bernsteinsäure (FRANKLAND und FOX, N. 60, 187 und 63, 136; GRIMBERT, C. r. 121, 698); Bacillus orthobutylicus normalen Butylalkohol, normale Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, und Wasserstoff (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169); Bacillus suaveolens Alkohol, Aldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, und deren Ester (SCLAVO und GOSIO, C. 91b, 253); Bacillus tartricus (GRIMBERT und FICQUET, J. ph. VI, 7, 97), Bacillus boocopricus (EMMERLING, B. 29, 2727), sowie ein Bacillus aus saurer Milch (BLUMENTHAL, C. 94b, 613; 96b, 918) viel Bernsteinsäure, sowie Essigsäure, l-Milchsäure, Alkohol, Aldehyd, und Gase; Bacillus tartricus unter Umständen auch Acetyl-Methyl-Carbinol (GRIMBERT, C. r. 132, 706); der Mannit-Bacillus Essigsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Glycerin, und Gase, aber keinen Mannit (GAYON und DUBOURG, Chz. 25, R. 248); der Bacillus des malignen Oedems Ameisensäure, Buttersäure, und Milchsäure (KERRY und FRÄNKEL, M. 12, 350); die von TEIXEIRA-MENDÈS beobachteten sechs Bacterien Alkohol, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, und viel Bernsteinsäure (Bl. Ass. 3, 50; Z. 35, 396); u.s.f., u.s.f. Schwierig vergohren wird der Milchzucker durch Saccharobacillus pastorianus (VAN LAER, C. 92b, 815),

nicht vergohren von Bacillus amylocymicus (PERDRIX, C. 91 b, 252), vom Bacillus der Schweineseuche (RACCUGLIA, C. 90 b, 564; SMITH, C. 90 b, 759), von einigen Arten Cholerabacillen (KIESSLING, C. 95 b, 936), von Bacillus Delbrücki (LEICHMANN, Chz. 20, 208), von den meisten Arten des Bacillus thermophilus (MICHAELIS, C. 1900, 562), von Staphylococcus pyogenes aureus (EMMERLING, B. 29, 2726), u. s. f. Von den zahlreichen Formen des Bacterium coli sind einige gar nicht, oder nur in Gegenwart stickstoff-reicher Nährlösung wirksam (s. oben), andere aber auch unter ungünstigen Bedingungen, wobei sie die Lösung sauer machen, jedoch viel schwächer sauer als Glykoselösung (EHRENFEST, C. 96 b, 635; ABBA, C. 96, 865; FREUDENREICH, Chz. 19, R. 310; GRIMBERT und LEGROS, J. ph. VI, 13, 107; CAPALDI und PROSKAUER, C. 97, 328; BARSIEKOW, C. 1902, 489). Aehnliches gilt auch für die Arten des Bacillus typhosus, die aber meistens keine Säuren bilden und daher die Lösung neutral belassen (PROSKAUER, C. 97, 329), und für Bacterium faecale alkaligenum, das ihr eine ausgeprägt alkalische Reaction verleiht; Glykose-Lösungen werden durch die beiden letztgenannten Mikrobenarten schwach sauer bezw. schwach alkalisch gemacht, und dieses ganze Verhalten ist unter Umständen für deren Diagnose von Wichtigkeit.

Nach SEGIN (Bioch. 2, 37) ist es bemerkenswerth, dass viele der Spaltpilze, die Galaktose mit Leichtigkeit vergähren, zu der Gruppe jener gehören, die den Milchzucker gar nicht, oder nur schwierig und langsam anzugreifen vermögen.

Sumpfgas entwickelt der in den Milchfäces der Säuglinge vorkommende Bacillus lactis aërogenes, neben etwas Milchsäure, wenig Aceton und Alkohol, und viel Bernstein- und Essigsäure, die aber vielleicht erst secundär in Methan, Kohlensäure, und Wasserstoff zerfällt (BAGINSKY, H. 12, 434 und 13, 352; EMMERLING, B. 33, 2477); er gedeiht mit und ohne Luftzutritt, scheidet aber nur im ersteren Falle ein Galaktan ab (s. bei Galaktose). Der Bacillus enteritis sporogenes setzt ebenfalls viel Methan in Freiheit (KLEIN, Chz. 20, R. 17). Bedeutende Gasmengen, die oft zu 28 bis 35 Proc. aus Wasserstoff, und zu 65 bis 76 Proc. aus Kohlensäure bestehen, erzeugen ferner noch: die Mikrozymen der Kreide von Sens (BÉCHAMP, Bl. III, 3, 770), der Bacillus corticalis aus Fichtenrinde (HAENLEIN, D. 275, 209), die Bacillen der Flachsröste (WINOGRADSKY, C. r. 121, 742), der Bacillus diatrypeticus aus Milch (BAUMANN, L. V. 42, 181), der Bacillus caroto-

vorus der Möhrenfäule (Jones, C. 1901, 588), mehrere Arten des Bacillus coli und Bacillus mesentericus (Pammel, Chz. 21, R. 5; Vaughan, Chz. 20, R. 310), u. s. f. Nur Gase, die zu 75 Proc. aus Kohlensäure und zu 25 Proc. aus Wasserstoff bestehen, ergiebt der Micrococcus Sarnthalii I aus Milch, der die Laktose nur bei etwa 14° vollständig vergährt, und dabei weder Alkohol, noch Milch- oder Buttersäure, noch irgend welche Fettsäuren entstehen lässt (Adametz, C. 95 b, 608).

Durch Bacillus lactis aromaticus erhält die Milch einen specifischen Geschmack nach Fruchtäthern (Blundt, Am. 18, 157; Grimm, C. 1902, 1282), durch Bacterium fragi und Pseudomonas fragariae einen solchen nach Erdbeeren (Eichholz, Chz. 26, R. 287; Gruber, Chz. 26, R. 348), durch Pseudomonas carotae einen solchen nach Möhren (Gruber, Chz. 26, R. 221), durch Bacterium sapolacticum einen solchen nach Seife (Eichholz, Bioch. 1, 165; Rullmann, Chz. 27, 388).

Farbstoff-erzeugende Bacterien treten bei der Vergährung von Laktose ebenso häufig auf wie bei der von d-Glykose (s. diese); es färben z. B. die Milch blau Bac. cyanogenus (Hueppe), gelb Bac. synxanthus (Adametz) und Bac. xanthogenus (Gruber), rosa Bac. lactorubefaciens (Gruber, Chz. 26, R. 144), hellroth Bac. fuchsinus (Boekhout und de Vries, C. 98 b, 443), blutroth Micrococcus prodigiosus (Woolley, Chz. 23, R. 259), Bac. lactis erythrogenus (Gruber), und eine Sarcina-Art (Adametz), u. s. f.; Schwarzfärbung soll unter nicht näher bekannten Umständen ebenfalls vorkommen.

Von den Leuchtbacterien vergährt den Milchzucker selbst keine einzige, und den invertirten Milchzucker nur Bacillus phosphorescens (Beyerinck, C. 89, 81; 91 b, 255).

6. Verbindungen des Milchzuckers.

a) Verbindungen mit Säuren, Alkoholen u. s. f.

Laktose-Trinitrat. Trägt man einen Theil gepulverten trockenen Milchzucker in fünf Theile eiskalte Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,5 ein, und setzt 2 Vol. eiskalte concentrirte Schwefelsäure zu, so scheidet sich allmählich eine weisse, wachsartige Masse aus, die ein Gemenge mehrerer Nitroverbindungen ist. Wäscht man sie, nach mehrmaligem stundenlangen Durchkneten mit dem Säuregemische, völlig mit Wasser aus,

trocknet das weisse Pulver, und extrahirt es mit starkem Alkohol, bis dieser ungetrübt abläuft, so bleibt im Rückstande wesentlich Pentanitrat, während das Trinitrat in die alkoholische Lösung übergeht. Beim Verdunsten letzterer erhält man es als weisse gummöse Masse der Formel $C_{12}H_{19}(NO_2)_3O_{11}$; es hat bei 0° das specifische Gewicht 1,479, schmilzt bei 37°, und explodirt bei 110° mit starkem Knall (SOKOLOFF, C. 82, 170; GÉ, B. 15, 2238 und N. Z. 9, 189). Nach WILL und LENZE (B. 31, 68) ist Identität dieser Verbindung mit dem Hexanitrate (s. unten) nicht ausgeschlossen.

Laktose-Tetranitrat, $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$, scheint bei weiterem Behandeln des Trinitrates mit Salpeterschwefelsäure zu entstehen, und ist ein amorphes, lichtgelbes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver, das bei 80° schmilzt, und explosive Eigenschaften zeigt (GÉ, a. a. O.).

Laktose-Pentanitrat bildet sich, wie oben erwähnt, gleichzeitig mit dem Trinitrate, und scheidet sich nach VOHL (A. 70, 360) auch ab, wenn man Milchzucker in eiskalte Salpeterschwefelsäure einträgt, und dann Wasser zusetzt. Das wiederholt aus starkem Alkohol umkrystallisirte Pentanitrat, $C_{12}H_{17}(NO_2)_5O_{11}$, bildet farblose durchscheinende Tafeln oder glänzende Blättchen vom specifischen Gewicht 1,684 bei 0°, ist unlöslich in Wasser, löslich in 63,35 Theilen Alkohol bei 16° C. und in 6,938 Theilen bei 78° C., schmilzt bei 139 bis 140°, verpufft bei 155 bis 156°, und explodirt bei Schlag oder Stoss mit grosser Heftigkeit (SOKOLOFF, a. a. O.; GÉ, a. a. O.). WILL und LENZE (a. a. O.) halten diese Verbindung für möglicher Weise identisch mit ihrem Octonitrate (s. unten).

Laktose-Hexanitrat scheidet sich nach WILL und LENZE als Nebenproduct bei der Darstellung des Octonitrates ab, und krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, die bei 70° schmelzen und bei 81° Zersetzung erleiden (a. a. O.).

Laktose-Octonitrat, $C_{12}H_{14}(NO_2)_8O_{11}$, gewannen WILL und LENZE bei der Nitrirung des Milchzuckers nach ihrer Methode in dünnen farblosen monoklinen Tafeln oder Blättchen vom Smp. 145 bis 146°, die beim Stehen anscheinend nur oberflächlich verwittern, thatsächlich aber sich unter Entstehung von Oxalsäure zersetzen. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, und Aceton leicht löslich, zeigt für $c = 2{,}8$ in Methylalkohol $\alpha_D^{20} = +74{,}2°$, reducirt heisse FEHLING'sche Lösung, und verliert bei 50°, 75°, und 100° C.,

binnen 40 Tagen, 54 Stunden, und 10 Stunden, 40, 23, und 10 Proc. ihres Gewichtes; bei längerem Erwärmen auf 135° erfolgt, ohne dass Schmelzung eintritt, starke Zersetzung.

Laktose-Borsäure-Verbindung. Nach DUBRUNFAUT soll sich Milchzucker mit Borsäure vereinigen; nach LAMBERT (C. r. 108, 1016) und JEHN (A. ph. 25, 250 und 26, 495) ist dieses jedoch nicht der Fall.

Laktose-Monacetat und Diacetat, $C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$, und $C_{12}H_{20}(C_2H_3O)_2O_{11}$, entstehen nach DEMOLE (C. r. 89, 481) bei der unvollständigen Verseifung des Milchzucker-Octacetates (s. unten).

Laktose-Tetracetat, $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$, beobachteten SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (Bl. II, 12, 208) beim Kochen von Milchzucker (5 g) mit Essigsäureanhydrid, als zerfliessliche, körnige, in Wasser leicht lösliche Masse, die Rechtsdrehung zeigt (bei $c = 7{,}46$ in Wasser, $\alpha_D = +50{,}1^0$).

Laktose-Hexacetat. Das unter diesem Namen von HERZFELD (N. Z. 3, 156) beschriebene Product war vermuthlich nur ein nicht ganz reines Octacetat.

Laktose-Octacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, erhielten SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (a. a. O.) durch Kochen von Milchzucker mit einem grossen Ueberschusse von Essigsäureanhydrid, und nachheriges Fällen mit Wasser; das nach ihrer Vorschrift gewonnene Product ist jedoch nach SCHMOEGER (B. 25, 1452) nicht einheitlich, sondern erhält niedrigere Acetate, acetylirte Zersetzungsproducte, und das wirkliche Octacetat. Nach HERZFELD (B. 13, 265), der letzteres zuerst rein darstellte, und nach SCHMOEGER (a. a. O.), erhitzt man 5 g Milchzucker mit 20 g Essigsäureanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetate nur bis zum beginnenden Sieden, giesst die Flüssigkeit nach Vollendung der Reaction in viel Wasser ein, überschichtet die ausgeschiedene harzige Masse mit Alkohol, wobei sie krystallinisch wird, und krystallisirt sie wiederholt aus heissem Alkohol um. Nach KREMANN (M. 23, 483) lässt sich das Octacetat sehr bequem nach ganz der nämlichen Vorschrift darstellen wie das Maltose-Octacetat (s. dieses); beim Acetyliren von Milchzucker unter Zusatz von Zinkchlorid entsteht es ebenfalls (DITMAR, B. 35, 1953; M. 23, 865). Das gereinigte Octacetat bildet rechtwinklige Tafeln, Gruppen rein weisser Täfelchen, oder auch schöner Nadeln, ist in Wasser und Aether unlöslich, in kaltem Alkohol sehr wenig löslich, in heissem Alkohol, in Benzol, Toluol, Eisessig, und in Gemischen von Alkohol mit Essigester

oder mit Chloroform leicht löslich, in Chloroform sehr leicht löslich. Den Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisirten Substanz fanden HERZFELD und SCHMOEGER bei 86°, KREMANN bei 98°; Krystalle aus kalter Alkohol-Chloroform-Mischung schmelzen nach SCHMOEGER bei 95 bis 100°, solche aus Benzol nach FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 841) bei 106°. Nach letzterem Forscher besteht daher vermuthlich auch das Laktose-Octacetat aus zwei Isomeren, wofür auch die Existenz zweier Acetochlor-Laktosen spricht (s. unten); vielleicht handelt es sich aber in beiden Fällen nur um Dimorphie, denn durch mehrmalige Krystallisation der nämlichen Substanz aus Alkohol bezw. Chloroform erhielt DITMAR (a. a. O.) Nadeln, die bei 78 bezw. 90° sintern, und bei 84 bezw. 99° schmelzen. In alkoholischer Lösung fand SCHÜTZENBERGER für sein unreines Octacetat, bei $c = 2{,}18$ bezw. 9,68 die Rotation $\alpha_D = +32^0$ bezw. $+31^0$; die zehnprocentige Lösung der reinen, von niedrigeren Acetaten freien Substanz in Chloroform zeigt aber, nach SCHMOEGER, Linksdrehung, $\alpha_D = -3{,}5^0$, die sich sofort als constant erweist.

Das Octacetat wirkt nach HERZFELD reducirend, und verbindet sich, wie es scheint, mit Hydroxylamin, sowie mit Phenylhydrazin (SCHMOEGER). Seine Verseifung, die KREMANN (M. 23, 483) zahlenmässig verfolgte, geschieht rasch und glatt, doch ist es nicht unzersetzt verseifbar (HERZFELD, A. 220, 200; Ö. 11, 630), und eine Angabe DEMOLE's (B. 12, 1936), der durch Acetyliren eines Gemisches gleicher Theile Glykose und Galaktose das Octacetat des Milchzuckers erhalten, und letzteren durch Verseifung rein dargestellt zu haben glaubte, beruht daher auf Irrthum; das durch Inversion von Milchzucker gewonnene Gemisch der beiden Monosen enthielt nämlich vermuthlich noch einen Rest der so schwierig hydrolysirbaren Laktose (BERTHELOT, Bl. II, 34, 82).

Acetochlor-Laktose (Heptacetyl-Chlor-Laktose). FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 841) erhielten diese Verbindung analog wie die betreffende der d-Glykose, indem sie auf 10 g Laktose-Octacetat 10 bis 15 ccm verflüssigten Salzsäuregases einwirken liessen, aus der nach zwei Stunden völlig klaren Lösung die Salzsäure verdunsteten, den in Chloroform gelösten Syrup mit Aether behandelten, mit kaltem Wasser und Natriumbicarbonatlösung wuschen, die Flüssigkeit im Vacuum concentrirten, und viel Ligroin zusetzten; es fällt eine weisse Masse aus, anscheinend aus zwei Isomeren bestehend, die vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in heissem Ligroin getrennt werden können. Die

erste Form, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7ClO_{10}$, bildet undeutliche Prismen vom (unscharfen) Smp. 57 bis 59°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, Chloroform, und Benzol, wenig löslich in Wasser und heissem Ligroin, zeigt, für $c = 6,17$ in Benzol, $\alpha_D^{20} = +76,2°$, und reducirt kräftig heisse FEHLING'sche Lösung. Die zweite Form bildet ähnliche Prismen vom Smp. 118 bis 120°, besitzt im Ganzen die nämlichen Lösungsverhältnisse, ist aber unlöslich in heissem Ligroin, und zeigt für $c = 4,72$ in Benzol $\alpha_D^{20} = +73,5°$, also einen dem vorerwähnten sehr naheliegenden Werth.

Identisch mit dieser zweiten Form der Acetochlor-Laktose scheint die schon von SKRAUP und KREMANN (M. 22, 384) beobachtete, und von BODART (Chz. 25, 1039; M. 23, 1) und DITMAR (B. 35, 1951; M. 23, 865) näher untersuchte zu sein, die sich bei Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemenge von Milchzucker und Essigsäureanhydrid bildet (Schwefelsäure erzeugt, wie BODART fand, nur Glykose-α-Pentacetat). Die Darstellung kann nach BODART genau wie jene der analogen Maltoseverbindung erfolgen (nur dass mehrtägiges Stehen nöthig ist), nach DITMAR geschieht sie aber besser auf folgendem Wege: Man kühlt ein Gemenge von 12,5 g bei 140° getrockneter Laktose und 100 ccm Essigsäureanhydrid mittelst einer Kältemischung auf —20° ab, sättigt bei dieser Temperatur mit trockenem Salzsäuregase, schüttelt in einer gläsernen, mit Drahtligatur verschlossenen Stöpselflasche 24 Stunden, öffnet nach abermaligem Abkühlen auf —20°, verdampft im Vacuum auf dem Wasserbade zum Syrup, löst diesen in heissem Benzol, und versetzt das Filtrat mit heissem Ligroin, worauf sich binnen vier Stunden etwa 60 Proc. schöner Krystalle abscheiden.

Die in feinen weissen Nadeln krystallisirende Verbindung ist nach den genannten Forschern einheitlich, aber dimorph: durch oft wiederholte Krystallisation erhält man aus Aether lange Prismen, die bei 118° sintern und bei 129° schmelzen, aus einem Genge von Benzol und Petroläther aber kugelige Aggregate feiner Nadeln, die bei 136° sintern und bei 141° schmelzen. Die Acetochlor-Laktose ist unlöslich in Wasser und Ligroin, wenig löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, und Aether, und leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Eisessig, Benzol, und Toluol; für $c = 4,665$ in Chloroform zeigt sie $\alpha_D^{20} = +71,75°$.

In essigsaurer Lösung mit Silberacetat behandelt, liefert sie das Octacetat zurück, in methylalkoholischer mit Silbercarbonat gekocht, ergiebt sie das Heptacetat des Methyl-Laktosides

(s. unten). Phenolnatrium erzeugt einen weissen Niederschlag; Phenylhydrazin scheint nicht einzuwirken.

Acetobrom-Laktose (Heptacetyl-Brom-Laktose),

$$C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7Br . O_{10},$$

stellte DITMAR (a. a. O.) nach dem, von KOENIGS und KNORR für die analoge Glykoseverbindung (s. diese) angegebenen Verfahren, durch Einwirkung von Bromacetyl auf entwässerten Milchzucker in fast quantitativer Ausbeute dar. Sie bildet schöne lange Prismen, die aus Aether krystallisirt bei 126° sintern und bei 134° schmelzen, aus einer Mischung von Benzol und Petroläther krystallisirt bei 138° schmelzen, ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Essigester, Benzol, und Toluol, leicht löslich in Chloroform, und zeigt in letzterer Lösung, für $c = 3{,}8$, $\alpha_D^{20} = +108{,}17°$; sie reducirt FEHLING'sche Lösung schon bei kurzem Kochen, und ergiebt, in essigsaurer Lösung mit Silberacetat behandelt, wieder das Octacetat.

Laktose-Benzoate sind nur mangelhaft untersucht. Ein Pentabenzoat, und ein krystallisirtes Hexabenzoat vom Smp. 130 bis 136° beobachtete SKRAUP (M. 10, 398), ein in Stäbchen vom Smp. 200° krystallisirendes Heptabenzoat PANORMOFF (C. 91 b, 853), und ein amorphes, bei 188° schmelzendes Octobenzoat PANORMOFF (a. a. O.) und KUENY (H. 14, 330).

Weinsäure-Verbindungen des Milchzuckers stellte BERTHELOT dar (A. ch. III, 54, 82), gewann sie jedoch nicht in reiner Form.

Laktose-Formaldehyd bildet sich nach OPPERMANN und GÖHDE (Chz. 22, 675) ganz ebenso wie die analoge Rohrzuckerverbindung, der sie auch vollkommen gleicht. LOBRY DE BRUYN vermochte ein Formal-Methylen-Laktosid nicht darzustellen (R. 22, 159).

Methyl-Laktosid kann, wie FISCHER zeigte (N. Z. 31, 67) und FOERG (M. 24, 357) bestätigte, nach den älteren Methoden nicht isolirt werden, da es durch Salzsäure sehr rasch wieder zersetzt wird; DITMAR vermochte es jedoch aus seinem Heptacetate (s. unten), durch vorsichtige Verseifung, abzuscheiden (B. 35, 1951; M. 23, 865). Zu diesem Zwecke erwärmt man 3 g des Heptacetates mit einer Lösung von 6,5 g Barythydrat in 90 ccm Wasser unter Rückflusskühlung 10 bis 15 Minuten über freier Flamme, setzt rasch 25 bis 30 ccm Wasser zu, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, bringt das Filtrat im

Wasserbade zur Trockne, löst in möglichst wenig Wasser, versetzt mit absolutem Alkohol und lässt zur Abscheidung des Baryumacetates einen Tag stehen, wiederholt dies bis zur völligen Entfernung des Baryts, und lässt schliesslich das Filtrat über Schwefelsäure verdunsten.

Das Methyl-Laktosid, $C_{12}H_{21}O_{11}.CH_3$, krystallisirt in weissen Nadeln vom Smp. 171°, löst sich leicht in Wasser und Eisessig, ziemlich leicht in heissem Alkohol, schwierig in anderen Lösungsmitteln, und reducirt FEHLING'sche Lösung erst bei längerem Erhitzen.

Das erwähnte Heptacetyl-Methyllaktosid,

$$C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7O_{11}.CH_3,$$

erhielt DITMAR (a. a. O.), indem er eine Lösung von 5 g Acetochlor-Laktose in 100 ccm Methylalkohol mit 3 g Silbercarbonat rückfliessend kochte, und zwar vier Stunden, da die Reaction nur langsam fortschreitet; das Filtrat verdunstet man im Vacuum auf dem Wasserbade zum Syrup, löst diesen in heissem Benzol und setzt dem Filtrate Petroläther zu, worauf nach einigen Stunden 74 Proc. schöne Krystalle abgeschieden werden. Die Verbindung bildet Drusen weisser Nadeln, die bei 55 bis 56° sintern und bei 65 bis 66° (unscharf) schmelzen, ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Petroläther, löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, und Essigester, zeigt $\alpha_D^{19} = +6{,}35°$, reducirt FEHLING'sche Lösung schon bei kurzem Erwärmen, und liefert bei energischer Verseifung mit Baryt Milchzucker, bei vorsichtiger Methyl-Laktosid.

Ein zweites Heptacetyl-Methyllaktosid gewann DITMAR in geringer Ausbeute aus Acetobrom-Laktose in methylalkoholischer Lösung und Silbercarbonat, wobei jedoch sogar eine 36stündige Kochzeit erforderlich ist. Dieses Heptacetat bildet weniger deutliche Krystalle, die bei 60° sintern und bei 76 bis 77° schmelzen, schmeckt sehr bitter, besitzt dieselben Löslichkeits-Verhältnisse wie das vorgenannte, zeigt für $c = 4{,}88$ in Chloroform $\alpha_D = -5{,}91°$, und reducirt FEHLING'sche Lösung schon nach kurzem Aufkochen.

Aethyl-Laktosid vermochte FISCHER auf directem Wege ebenfalls zu isoliren (N. Z. 31, 67).

Laktose-Aethylmercaptal bildet sich zwar nach FISCHER (B. 27, 678), lässt sich aber nicht rein darstellen, da es in Berührung mit Salzsäure in die Mercaptale der d-Glykose und d-Galaktose zerfällt.

b) Verbindungen mit Basen; Doppelsalze.

Laktose-Ammoniak, $C_{12}H_{22}O_{11}.NH_3$. Eine dem Aldehyd-ammoniak analoge Verbindung dieser Formel und Moleculargrösse scheidet sich bei dreiwöchentlichem Stehen einer Lösung von 20 g feingepulvertem Laktosehydrat in 100 ccm mit Ammoniak gesättigten Methylalkohols ab; die Modificationen des Laktose-Anhydrides sind etwa fünf Mal weniger löslich, und reagiren auch weit langsamer. Die Verbindung bildet Gruppen kleiner weisser Nadeln, die an der Luft zerfliessen, in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre aber über Aetzkali getrocknet werden können, und sich leicht in Wasser lösen; die wässerige Lösung ist schon in der Kälte, und noch mehr in der Wärme, unbeständig und dissociirbar, und giebt selbst beim Verdunsten im Vacuum schon viel Ammoniak ab; für $c = 10$ zeigt sie $\alpha_D = +39,5^0$. Säuren ergeben keine Salze, sondern bewirken allmählichen Zerfall in die Componenten (Franchimont und Lobry de Bruyn, C. 94, 374; Lobry de Bruyn und van Leent, R. 14, 134 und B. 28, 3082).

Trockener Milchzucker absorbirt Ammoniak (unter Bildung der nämlichen Verbindung?), lässt es aber schon bei kurzem Liegen an der Luft wieder fast vollständig entweichen.

Laktose-Anilid. In einer Lösung von Anilin in Alkohol von 96 Proc. löst sich der Milchzucker bei längerem Kochen auf, und durch Fällen mit Aether und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von 96 Proc. erhält man das Anilid $C_{18}H_{27}NO_{10}$; es bildet weisse Nadeln, ist in heissem Alkohol von 96 Proc. wenig, in solchem von 90 Proc. leichter, und in kaltem Wasser ziemlich löslich, in Aether unlöslich, zeigt für $p = 5,2286$ und $d_4^{20} = 1,0173$ die Drehung $\alpha_D = -14,19^0$, reducirt Fehling'sche Lösung, und vermag sich direct mit Brom zu verbinden (Sachsse, B. 4, 384; Sorokin, J. pr. II, 37, 304). — Eine andere von Sachsse beschriebene Verbindung, $C_{30}H_{49}NO_{21}$, ist nach Sorokin ein Gemenge von Milchzucker und Milchzucker-Anilid.

Laktose-Ureïde bilden sich nach Lobry de Bruyn und Schoorl (R. 19, 398) ebenso wie jene der d-Glykose, denen sie völlig gleichen. Die Verbindung $C_{13}H_{24}O_{11}N_2 + H_2O$ krystallisirt nach Schoorl (R. 22, 31) in schönen monoklinen Platten oder Nadeln vom Brechungsindex 1,60, giebt das Krystallwasser selbst im Vacuum nur theilweise und unter beginnender Zersetzung ab,

sintert bei 230°, und schmilzt unter Gasentwickelung bei 240°; in Wasser und starkem Alkohol löst sie sich nur wenig, und zeigt $\alpha_D = +2,1°$. Sie wirkt reducirend, aber schwächer als Milchzucker selbst, reagirt nicht mit Natriumamalgam, und giebt ein amorphes, in Wasser unlösliches, in absolutem Alkohol lösliches Hepta- oder Octo-Acetat.

Laktose-Amidoguanidin. Eine schön krystallisirte, in Wasser sehr lösliche Verbindung von Milchzucker und Amidoguanidin beobachtete WOLFF (B. 28, 160; Z. 45, 116). Durch Verschmelzen molecularer Mengen Laktose und Amidoguanidin-Nitrat im Paraffinbade bei 150°, und Umkrystallisiren der Schmelze aus Alkohol, erhält man die Verbindung $C_{12}H_{22}O_{10}.CN_4H_4.HNO_3$, die feine Nadeln bildet, bei 200° unter Zersetzung schmilzt, und schwach rechtsdrehend ist (WOLFF, B. 28, 2613; Z. 45, 948). Die analoge Verbindung $(C_{12}H_{22}O_{11})_2.(CN_4H_4)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$ entsteht ebenso wie die der Galaktose (s. diese), krystallisirt aber sofort; sie ist schwach rechtsdrehend, und giebt das Krystallwasser im Vacuum erst bei 135° ab.

Laktose-Phenyl-Hydrazon. Dieses Hydrazon, $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$, erhält man nach FISCHER und TAFEL (B. 20, 2566), indem man zu einer erkalteten Lösung von einem Theile Milchzucker in einem Theile Wasser $^1/_2$ Theil Phenylhydrazin fügt, 2 Vol. absoluten Alkohol zusetzt, und hierauf mit viel Aether fällt. Nach mehrmaligem Lösen in Alkohol, Fällen mit Aether, und Trocknen über Schwefelsäure, verbleibt ein gelblicher, linksdrehender Syrup, der sich leicht in Wasser, Weingeist, und absolutem Alkohol löst, schwierig in trockenem Essigester (in 400 Theilen nach TANRET, Bl. III, 27, 392), und gar nicht in Aether; starke Salzsäure zerlegt ihn schon in der Kälte wieder in seine Componenten.

Laktose-α-Amylphenyl-Hydrazon scheidet sich nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 15, 227) beim raschen Abkühlen einer Lösung von 0,1 bis 0,25 g in 25 ccm siedendem Wasser zunächst gallertartig ab, wird aber allmählich krystallinisch, und bildet dann hellbraune Nadeln vom Smp. 123°; die bei 16° gesättigte Lösung in absolutem Alkohol enthält in 100 ccm 0,4 g; von Wasser wird das Hydrazon schwierig aufgenommen, leicht aber von absolutem Methylalkohol, und zeigt in letzterer Lösung $\alpha_D = -8,6°$. Auf gleiche Weise erhielten die nämlichen Autoren auch:

Laktose-α-Allylphenyl-Hydrazon; es bildet hellgelbe Nadeln vom Smp. 132°, löst sich wenig in Wasser, leichter in

absolutem Alkohol (100 ccm der bei 16° gesättigten Lösung enthalten 0,2 g), leicht in absolutem Methylalkohol, und zeigt in dieser Lösung $\alpha_D = -14{,}6^0$.

Laktose-α-Benzylphenyl-Hydrazon; es krystallisirt in hellgelben Nadeln vom Smp. 128°; 100 ccm bei 16° gesättigter absolut alkoholischer und methylalkoholischer Lösung enthalten 0,06 bezw. 0,90 g, und die letztere zeigt $\alpha_D = -25{,}7^0$.

Laktose-β-Naphtyl-Hydrazon. Man erhält es in bräunlichen Nadeln vom Smp. 203°; 100 ccm bei 16° gesättigter Lösung in Wasser bezw. Alkohol von 96 Proc. enthalten 0,07 bezw. 0,20 g. Von absolutem Methylalkohol wird es leicht aufgenommen, doch zeigt diese Lösung keine Rotation, während die in Eisessig $\alpha_D = +7^0$ ergiebt.

Laktose-p-Nitrophenyl-Hydrazon scheidet sich nach VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (R. 22, 434) aus der alkoholischen Lösung des Componenten nicht ab.

Laktose-Phenyl-Osazon. Das Osazon des Milchzuckers stellte FISCHER (B. 17, 579; 20, 821) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Laktose, oder durch 1½stündiges Kochen von einem Theile Milchzucker, 1½ Theilen salzsaurem Phenylhydrazin, zwei Theilen Natriumacetat, und 30 Theilen Wasser dar; die rothgelbe Lösung scheidet erst nach dem Erkalten gelbe Nadeln der Formel $C_{24}H_{22}N_4O_9$ ab. Die gereinigte Substanz krystallisirt in mikroskopischen kugeligen Aggregaten feiner, kurzer, rein gelber Prismen vom Smp. 200°, löst sich ziemlich gut in siedendem Wasser (in 80 bis 90 Theilen) und heissem Alkohol (aus dem sie sich nur langsam wieder abscheidet), leicht in heissem Eisessig, gar nicht in Aether, Benzol, und Chloroform, und ist in essigsaurer Lösung linksdrehend (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566); die nach NEUBERG's Vorschrift hergestellte Lösung in Pyridin-Alkohol zeigt jedoch für $c = 3$ kein Drehungsvermögen (B. 32, 3384). Kocht man 0,7 g Osazon mit 210 ccm Wasser rückfliessend 48 Stunden, so erleidet es starke Zersetzung (BAU, Chz. 26, 70); beim Kochen mit Natronlauge wird unter Abspaltung des Zuckerrestes viel Glyoxal-Osazon gebildet (LINTNER, Chz. 20, 79). Durch Einwirkung eiskalter rauchender Salzsäure (fünf Theile) erhält man ein Laktose-Oson, das noch nicht rein dargestellt ist, sich jenem des Traubenzuckers analog verhält, und beim 1½stündigen Kochen mit vierprocentiger Salzsäure in d-Glykoson und d-Galaktose zerfällt (FISCHER, B. 21, 2631; 22, 87); mittelst Benzaldehyd lässt es sich ebenfalls gewinnen (FISCHER und ARMSTRONG, B. 35, 3141).

Nach PAVY giebt der reine Milchzucker ein anscheinend amorphes, aus äusserst feinen, perlförmigen Aggregaten bestehendes Osazon; nach dem Kochen mit Essigsäure bezw. Citronensäure, wobei keine Inversion, jedoch eine nicht näher erforschte, durch Steigerung des Reductionsvermögens charakterisirte Umwandlung stattfinden soll (s. oben), erhält man aber schön krystallisirte Osazone, die aus gekrümmten, peitschenähnlichen, von einem Punkte ausstrahlenden Fäden, bezw. aus geraden, stachel- oder lanzettförmigen Gebilden bestehen, und sich deutlich von den Haufen langer, scharfer Nadeln des Glykosazones und Galaktosazones aus invertirtem Milchzucker unterscheiden. WEINLAND vermochte diese Angaben PAVY's nicht zu bestätigen, und erklärt das von diesem beschriebene modificirte Osazon für ein Gemisch von Laktose-, Glykose- und Galaktose-Osazon (Biol. 38, 606).

Ein Anhydrid des Laktosazones, $C_{24}H_{20}N_4O_8$, krystallisirt häufig mit diesem zugleich aus, kann aber auch gewonnen werden, indem man 10 g des Osazones in einem Liter heissen Wassers löst, 1 g 20 procentiger Schwefelsäure zufügt, und $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf dem Wasserbade kocht. Aus Alkohol von 60 Proc. krystallisirt es in gelben Nadeln vom Smp. 224°; es ist fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, ziemlich löslich in heissem, absolutem Alkohol, und wirkt stark reducirend (FISCHER, B. 20, 821).

Laktose-p-Nitrophenyl-Osazon, $C_{24}H_{30}N_6O_{13}$, erhielt HYDE (B. 32, 1815) ebenso wie die analoge Glykose-Verbindung; es schmilzt unter Zersetzung bei 258°, und löst sich in verdünnter Natronlauge mit schön kornblumenblauer Farbe.

Toluylendiamin-Verbindung. Eine solche Verbindung mit Milchzucker konnte nicht dargestellt werden (HINSBERG, B. 20, 495).

Laktose-γ-Diamidobenzoësäure. Diese Verbindung entsteht nach SCHILLING (B. 34, 907) in gleicher Weise wie die der Monosen, bildet kleine, spitzige Krystalle vom Smp. 206°, und ergiebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Benzimidazol-Dicarbonsäure.

Laktose-Cyanhydrin. Lässt man Milchzuckerlösung mit Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak einen Tag stehen, so bildet sich das Nitril der Laktose-Carbonsäure, und weiterhin diese selbst. Man fällt sie mit Bleiessig, zerlegt den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag des basischen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, concentrirt das Filtrat im Vacuum bei 40 bis 50°, löst in wenig Wasser, und fällt mit Alkohol und Aether. Die so

gewonnene Säure $C_{13}H_{24}O_{13}$, oder $C_{12}H_{23}O_{11}.COOH$, ist ein farbloser Syrup, und trocknet über Schwefelsäure zu einer farblosen, glasigen, zerreiblichen Masse ein; sie löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether, wirkt nicht reducirend, liefert amorphe, in Wasser leicht lösliche Alkali- und Erdalkali-Salze, und zerfällt bei der Hydrolyse glatt in Galaktose und α-Glykoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$; β-Glykoheptonsäure ist nicht nachweisbar, so dass das Nitril bezw. die Carbonsäure nur in einer Modification zu entstehen scheint.

Dampft man eine Lösung der Laktosecarbonsäure zum Syrup ein, so geht sie theilweise in das Lakton $C_{13}H_{22}O_{12}$ über, dessen Reduction zu einem Zucker $C_{13}H_{24}O_{12}$ führt, der jedenfalls aus Galaktose und α-Glykoheptose besteht (FISCHER, B. 23, 937 und Z. 40, 738; REINBRECHT, A. 272, 197 und N. Z. 29, 274).

Alkali- und Erdalkali-Verbindungen. Laktose-Natrium, $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, entsteht beim Fällen einer Lösung von Milchzucker in Alkohol von 98 Proc. mit Natriumalkoholat; es ist eine gelblichweisse, zerreibliche, sehr zerfliessliche Masse, die bei 100° 2 Mol. Wasser abgiebt, und dabei in einen braunen, amorphen, sehr hygroskopischen Körper übergeht (HÖNIG und ROSENFELD, B. 12, 45). Das analoge Laktose-Kalium, $C_{12}H_{21}KO_{11}$, sowie angeblich auch die Verbindungen $C_{12}H_{19}Na_3O_{11}$ und $C_{12}H_{19}K_3O_{11}$, hat BRENDEKE dargestellt (A. ph. 79, 88), doch ist Näheres über sie nicht bekannt.

Laktose-Kalk, $C_{12}H_{20}CaO_{11}$, und Laktose-Baryt, $C_{12}H_{20}BaO_{11}$, erhält man nach DUBRUNFAUT durch Auflösen der betreffenden Basen in Milchzuckerlösung, und Fällen mit Alkohol; basische Verbindungen, z. B. $C_{12}H_{16}Ba_3O_{11}$ und $2\,C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,BaO$ (?), sollen ebenfalls existiren.

Laktose-Blei. Eine Verbindung $C_{12}H_{16}Pb_3O_{11}$ erhielt DUBRUNFAUT durch Lösen von Bleioxyd in Milchzuckerlösung und Fällen mit Alkohol als weisse, durch Kohlensäure leicht zersetzbare Masse; aus Milchzuckerlösung und überschüssigem Bleiessig scheint sie sich ebenfalls zu bilden (SVOBODA, Z. 46, 107).

Beim Kochen einer Lösung von Milchzucker und Bleizucker tritt nach etwa einer halben Minute gelbliche, und sodann fleischrothe Färbung ein; kocht man drei bis vier Minuten, und fügt dann Ammoniak hinzu, so lange die entstehende Fällung sich wieder löst, so färbt sich die Flüssigkeit ziegelroth und trübt sich, bald aber tritt völlige Klärung ein, und zugleich wird ein schwerer, kirsch- bis kupferrother Niederschlag abgesetzt (RUBNER,

C. 85, 121). Beim Kochen mit ammoniakalischem Bleiessig entsteht ebenfalls eine anfangs weisse, später intensiv rothe Bleiverbindung (SCHMIDT, F. 3, 338; VULPIUS, A. ph. III, 24, 299); ihre Zusammensetzung ist nicht bekannt.

Laktose-Kupfer. Nach DUBRUNFAUT giebt es mehrere feste Verbindungen, die Milchzucker und Kupfer in verschiedenen Verhältnissen enthalten; in wässeriger Lösung vermag 1 Mol. Milchzucker bis 5 Mol. Milchzucker aufzunehmen (HOFMEISTER, A. 189, 28).

Laktose-Eisen. Auf ganz die nämliche Weise wie aus Rohrzucker stellten DIETERICH und BARTHEL (C. 88, 294 und 1280) auch aus dem Milchzucker eine Eisenverbindung her; sie bildet ein hell ockerbraunes, geruchloses, schwach nach Eisen schmeckendes, luft-, aber nicht lichtbeständiges Pulver, enthält 15 Proc. Eisen, giebt mit drei Theilen Wasser eine Lösung, die ohne Zersetzung (selbst wiederholt) eingedampft werden kann, und wird durch Kohlensäure nicht zerlegt.

Doppelsalze des Milchzuckers will MAUMENÉ beobachtet haben; anderen Forschern ist deren Darstellung nicht gelungen. Auch mit Borax und borsauren Salzen verbindet sich der Milchzucker nicht (LAMBERT, C. r. 108, 1016; JEHN, A. ph. 25, 250 und 26, 495). Eine Verbindung mit Cyankalium erwähnt SCHUMACHER (Chz. 26, 747).

7. Nachweis und Bestimmung des Milchzuckers.

a) Milchzucker allein.

Qualitative Reagentien zum Nachweise des Milchzuckers sind, mit Ausnahme des Phenylhydrazines, das die Anstellung der sehr charakteristischen Osazonprobe ermöglicht, nicht bekannt, da die Reductionserscheinungen, die Reaction mit Resorcin und FEHLING'scher Lösung (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1360) u. s. f., genau dieselben sind, wie die dem Traubenzucker und anderen verwandten Zuckerarten zukommenden. Mit Sicherheit lässt sich daher das Vorhandensein von Milchzucker nur feststellen, wenn es möglich ist, ihn in Substanz abzuscheiden, was angesichts seiner grossen Krystallisationstendenz in der Regel leicht gelingt; zur Bestätigung, dass wirklich Milchzucker vorliegt, empfiehlt SJOLLEMA eine Probe mit seinem Reagens, das aber nur in Form der frisch bereiteten, und mit 1 Proc. Essigsäure versetzten ver-

dünnten Lösung angewandt werden darf (Chz. 21, 739), und RIEGLER die Beobachtung der anfangs rosenrothen, später tiefrothen Färbung, die sich einstellt, wenn man 1 ccm der Zuckerlösung mit 2 bis 3 ccm Wasser, 0,1 g salzsaurem oder besser oxalsaurem Phenylhydrazin, und einer Messerspitze krystallisirten Natriumacetates aufkocht, sofort 10 ccm zehnprocentige Natronlauge zufügt, umschüttelt, und dann stehen lässt (C. r. 1901, 206; 1903, 1439). Ferner kann zur Erkennung des Milchzuckers die Oxydation zu Schleimsäure dienen, die Ueberführung in das Osazon, dessen Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. f. zu prüfen sind, ferner die bei richtiger Versuchsanstellung sehr empfindliche Reaction mit Bleiessig und Ammoniak (RUBNER, C. 85, 21; VULPIUS, A. ph. III, 24, 299), die orangerothe bis tiefbraune Färbung mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung (ROSENBACH, C. 92, 966), die violette bezw. reingelbe, gelbrothe, und rostbraune Färbung mit Salzsäure und α-Naphtol bezw. β-Naphtol, Resorcin, und Phloroglucin (IHL, Chz. 9, 231; MOLISCH, M. 7, 198), sowie endlich die Osazonprobe MAQUENNE's (C. r. 112, 799), bei der 1 g Milchzucker 0,11, und 1 g invertirter Milchzucker 0,38 g Osazon ergiebt. Unter Umständen kann auch die Darstellung der Osazone aus der invertirten Milchzuckerlösung von Nutzen sein (RUIZARD, J. ph. IV. 1, 232): nach einstündigem Kochen hat sich das Glykosazon unlöslich abgeschieden, und beim Erkalten des Filtrates krystallisirt das Galaktosazon aus. — Mit Orcin reagirt die Laktose nicht (SALKOWSKI, H. 27, 507), mit Wismuthnitrat und Ammoniummolybdat nur undeutlich (GAWALOWSKI, F. 38, 20).

Die quantitative Bestimmung des Milchzuckers kann auf optischem Wege, unter Benutzung der Angaben SCHMOEGER's geschehen; 1° VENTZKE ist dabei, nach RATHGEN und LANDOLT, 0,3452 $\pm$ 0,0002 Kreisgraden gleichzusetzen (B. 21, 196; Z. 38, 31; 41, 518); 32,91 g krystallisirtes Milchzuckerhydrat, zu 100 ccm gelöst, drehen nach WILEY und EWELL (Am. 18, 428) +100°, also so stark wie das Normalgewicht Rohrzucker. Zur sofortigen Beseitigung der Birotation eignet sich nach TREY (Z. Ph. 46, 661 und 701) am besten Zusatz von einigen ccm $^1/_{10}$ n-Sodalösung, oder von Triammonium-Phosphat (1 g auf 100 ccm).

Bei der Analyse der Milch wird die optische Methode von vielen Forschern für unsicher gehalten, erstens weil die Resultate nicht selten erheblich von jenen der Kupfermethode abweichen, was man auf die Gegenwart fremder, noch ungenügend bekannter optisch activer Substanzen zurückzuführen pflegt (s. oben); zweitens,

weil es schwierig ist, die störenden Calciumsalze, und namentlich die Eiweissstoffe völlig auszufällen, eine Correctur für das Volumen der Niederschläge anzubringen, und klare, gut polarisirbare Filtrate zu erhalten; endlich auch, weil die Lösungen schliesslich stets sehr verdünnt sind, und daher nur kleine Ablenkungswinkel zeigen. Als Fällungsmittel sind u. a. vorgeschlagen worden: Bleizucker von HOPPE-SEYLER, Bleiessig und Essigsäure von SCHMOEGER, PELLET (Bl. Ass. 14, 28; Bl. B. 14, 348), sowie BROQUET und DÉTHIER (Bl. B. 14, 265), frisch bereitetes Eisenoxydhydrat von CORNETTE (Chz. 22, R. 79), Kupfersulfat von SOXHLET, Metaphosphorsäure von DENIGÈS (J. ph. V, 27, 413), sowie von BIGELOW und MAC-ELROY (C. 94, 306), Phosphorwolframsäure von SCHMOEGER, Quecksilberjodid von WILEY (B. 18, R. 127), dasselbe nebst Thonerdehydrat von BIGELOW und MAC-ELROY (a. a. O.), Kaliumquecksilberjodid nebst 20procentiger Schwefelsäure von SCHEIBE (F. 40, 1), Quecksilbernitrat von WILEY und EWELL (Am. 18, 428), saures Quecksilbernitrat von PATEIN und DUFAU (J. ph. VI, 15, 226 und 505), Trichloressigsäure von OBERMAYER und WORTMANN (C. 97b, 814; 98, 478), Pikrinsäure in essigsaurer Lösung von THIBAULT (J. ph. VI, 16, 5) und GALLIEN (J. ph. VI, 10, 61), Phenol und Bleizucker von VAN KETEL (C. 96b, 134), β-Naphtolsulfosäure von RIEGLER (C. 1901b, 872) u. s. f. Fast jedem dieser Mittel werden von den betreffenden Autoren besondere Vorzüge beigelegt, während die Fehlerquellen nur selten hervorgehoben werden; so z. B. soll man, wie schon WILEY zeigte, die Klärung mit Bleiessig wo möglich ganz vermeiden, da häufig Milchzucker mit niedergerissen wird (Am. 6, 289); auch Erwärmen mit Bleiessig kann zu Fehlern führen, um so mehr, als es schon die Drehung rein wässeriger Milchzuckerlösungen stark vermindert (RICHMOND, Z. ang. 1893, 214). Auf die besonderen Methoden der Milchanalyse kann indess an dieser Stelle nicht näher eingangen werden, doch sei bemerkt, dass SCHEIBE (a. a. O.) mittelst seiner Methode sehr gut übereinstimmende Resultate nach dem polarimetrischen und dem Kupfer-Verfahren erhielt, und daher die von RAUMER und SPÄTH (Z. ang. 1896, 70), LANDOLPH (Chz. 26, R. 314), und anderen Forschern vorgebrachten Behauptungen über das Vorkommen grosser Mengen fremder optisch-activer Kohlenhydrate in der Milch für ganz unbegründet erklärt.

Mittelst der Methode der Brechungs-Coëfficienten kann der Gehalt wässeriger Laktose-Lösungen ebenfalls bestimmt

werden; für Lösungen mit 0 bis 10 Proc. Milchzucker fand Stolle (Z. 51, 483) bei $t = 17{,}5^0$ u. a. nachstehende Zahlen:

0	1,333 10	3,5	1,338 17	7	1,343 45
0,5	1,333 92	4	1,338 90	7,5	1,344 21
1	1,334 73	4,5	1,339 66	8	1,344 97
1,5	1,335 36	5	1,340 41	8,5	1,345 73
2	1,335 98	5,5	1,341 17	9	1,346 49
2,5	1,336 70	6	1,341 93	9,5	1,347 25
3	1,337 43	6,5	1,342 69	10	1,348 01

Für die Analyse des entsprechend vorgereinigten Milchserums mittelst Wollny's Refractometer hat Braun eine Tafel berechnet, die auf Grund der gefundenen Grade unmittelbar die Milchzuckerprocente abzulesen gestattet (Chz. 25, R. 21).

Die Bestimmung des Milchzuckers mit Fehling'scher Lösung unterliegt, wie ältere und neuere Arbeiten von Boedeker (A. 100, 264), Schiff (A. 104, 330), Rigaud, Städeler und Krause (C. 54, 936), Pellet und Biard (Z. 34, 553), Pagnoul (Bl. Ass. 4, 99), Jones (Chz. 13, R. 130) u. A. zeigten, den nämlichen Schwierigkeiten wie jene des Traubenzuckers. Nach Soxhlet (J. ph. II, 21, 261) ist das für die Glykose und den Invertzucker ausgearbeitete Titrirverfahren auch für den Milchzucker anwendbar, erfordert jedoch eine Kochdauer von sechs bis sieben Minuten. In einprocentiger Lösung reducirt 0,5 g Milchzucker 74 ccm Fehling'sche Lösung; auf das Reductionsverhältniss ist die Alkalität von merklichem Einflusse, — ihre Verdoppelung bewirkt nach Kjeldahl (N. Z. 37, 23) Erhöhung um 10 Proc. gegen nur 1 Proc. bei Glykose —, Kupferüberschuss von ganz geringem, und die Verdünnung von gar keinem; Kjeldahl (a. a. O.), Tarulli (G. 26, 485; N. Z. 26, 485), sowie Rodewald und Tollens (B. 11, 2076; Z. 29, 43), die im Uebrigen Soxhlet's Resultate bestätigten, fanden zwar das Reductionsvermögen mit steigender Verdünnung wachsend, nach Soxhlet, sowie nach Denigès und Bonnans (J. ph. V, 17, 411) beruht aber diese Angabe auf Irrthum.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchzuckers kann nach der Vorschrift Allihn's für Traubenzucker erfolgen, und ist ihrer schnelleren Ausführung wegen der Titration vorzuziehen. Nach Soxhlet reduciren:

mg Milchzucker (y)	300	275	250	225	200	175	150	125	100
mg Kupfer (x) . .	392,7	363,6	330,0	300,8	269,6	237,5	204,0	171,4	138,5

Auf Grund dieser Factoren berechnete Wein (Tabellenwerk, S. 9) eine ausführliche Tafel, der folgende Zahlen entnommen sind:

x	y	x	y	x	y
100	71,6	210	154,5	320	240,0
110	79,0	220	161,9	330	247,7
120	86,4	230	169,4	340	255,7
130	93,8	240	176,9	350	263,9
140	101,3	250	184,8	360	272,1
150	108,8	260	192,5	370	280,5
160	116,4	270	200,3	380	289,1
170	123,9	280	208,3	390	297,7
180	131,6	290	216,3	400	306,3
190	139,3	300	224,4		
200	146,9	310	232,2		

Für die Analyse der Milch nach diesem Verfahren empfiehlt Soxhlet (F. 1881, 434) 25 ccm Milch mit 400 ccm Wasser zu verdünnen, 10 ccm der zur Bereitung der Fehling'schen Flüssigkeit dienenden Kupfervitriollösung und hierauf 8,8 ccm halbnormaler Natronlauge zuzusetzen, die schwach sauer reagirende Lösung (die etwas Kupfer gelöst enthalten darf) zu 500 ccm aufzufüllen, durch ein trockenes Faltenfilter zu filtriren, 100 ccm des Filtrates mit 50 ccm Fehling'scher Lösung sechs Minuten aufzukochen, und im Uebrigen wie bekannt zu verfahren. Denigès (a. a. O.) versetzt 10 ccm Milch mit 2,5 ccm fünfprocentiger Natriummetaphosphat-Lösung und 60 bis 70 ccm Wasser, fügt 0,3 ccm Essigsäure oder (besser) 0,5 ccm Salzsäure bei, ergänzt zu 100 ccm, und kocht diese mit Fehling-Soxhlet'scher Lösung. — Sollte mit Bleiessig geklärt worden sein, so ist dessen Ueberschuss mittelst Natriumsulfat oder Natriumphosphat auszufällen, da man anderenfalls zu niedrige Zahlen für den Milchzucker erhält (Borntraeger, Z. ang. 1892, 293; 1894, 454; C. 1896, 335).

Tabellen zur Arbeit nach Kjeldahl's Methode (N. Z. 37, 29) berechnete Woy; es sind ihnen folgende Zahlen (s. Tabelle auf S. 1580) entnommen.

Tabellen zur Arbeit nach den Verfahren von Chapelle (J. ph. VI, 10, 395), Schoorl (Z. ang. 1899, 635), und Riegler (C. 1901 b, 872) haben diese Autoren ebenfalls aufgestellt; desgleichen berechnete Peska (Chz. 19, R. 258; Z. 45, 916) eine Tafel zur Bestimmung der Laktose mittelst ammoniakalischer Kupferlösung.

Die Ost'sche Lösung ist, wie schon Ost selbst fand (B. 23,

mg CuO	mg Cu	15 ccm Kupferlösung: mg Laktosehydrat	30 ccm Kupferlösung: mg Laktosehydrat	50 ccm Kupferlösung: mg Laktosehydrat
5	4,0	2,8	—	—
25	20,0	13,6	—	—
50	39,9	27,6	26,6	—
75	59,9	46,9	46,7	—
100	79,9	63,8	54,5	—
125	99,8	81,2	79,3	—
150	119,8	99,6	83,7	86,0
175	139,8	—	98,8	100,8
200	159,7	—	114,1	115,7
225	179,7	—	130,1	130,7
250	199,7	—	146,5	145,9
275	219,6	—	163,2	161,2
300	239,6	—	180,6	176,8
325	259,6	—	198,6	192,4
350	279,6	—	—	208,2
375	299,6	—	—	224,2
400	319,6	—	—	240,3
425	339,4	—	—	256,7
450	359,4	—	—	273,2
475	379,4	—	—	289,9
500	399,3	—	—	306,9
525	419,3	—	—	323,9

3003), und SCHMOEGER bestätigte (Z. 41, 785), zur Bestimmung des Milchzuckers weniger geeignet, und steht hierin der FEHLING-SOXHLET'schen entschieden nach.

Zur Reduction von 100 ccm KNAPP'scher bezw. SACHSSE'scher Lösung sind nach SOXHLET (a. a. O.) 311 bezw. 465 mg Milchzucker in halbprocentiger, und 310 bezw. 466 mg in einprocentiger Lösung erforderlich; 1 g Milchzucker in einprocentiger Lösung reducirt daher 322,5 ccm der KNAPP'schen und 214,5 ccm der SACHSSE'schen Flüssigkeit.

Nach RODEWALD und TOLLENS (a. a. O.), sowie GRÜNHUT und RIIBER (F. 39, 19) kann man den Milchzucker auch durch Inversion und nachfolgende Polarisation und Titration bestimmen, wobei zu beachten ist, dass das Reductionsvermögen des invertirten Milchzuckers dem des Invertzuckers, und nicht dem des Traubenzuckers gleichkommt (SOXHLET).

Die Abscheidung der Laktose in Form des Phenyl-Osazones schlug BLYTH vor (Chz. 19, 907); man soll das Osazon auch nachträglich wieder zerlegen und den Zucker polarisiren können(?).

Eine colorimetrische Bestimmung des Milchzuckers durch Kochen mit Natronlauge empfahl GSCHEIDLEN (F. 17, 506), eine auf Abscheidung der beim Oxydiren entstehenden Schleimsäure beruhende, CREYDT (Z. 37, 153); doch sind diese Verfahren nicht genügend durchgearbeitet, und die schon von MITSCHERLICH in Betracht gezogene Schleimsäure-Methode versagt auch hier nicht selten völlig, falls die zu prüfenden Producte grosse Mengen organischer Stoffe oder Salze enthalten (STONE und BAIRD, N. Z. 38, 192).

b) Glykose, Rohrzucker, Maltose, u. s. f. neben Milchzucker.

Glykose und Invertzucker lassen sich qualitativ neben Milchzucker durch BARFOËD's Kupferacetatlösung nachweisen, die vom Milchzucker nicht reducirt wird (SIEBEN, Z. 34, 837; RUIZARD, Bl. III, 13, 665); nach BLYTH (C. 95b, 465) empfiehlt sich die Darstellung der Osazone, von denen das der Laktose viel löslicher in heissem Alkohol ist, und einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigt als die der Monosen. Indessen entbehren diese Verfahren sämmtlich der ausreichenden Sicherheit (UTZ, C. 1902, 336).

Handelt es sich um Untersuchung von Harnen, so thut man am besten, aus der mit Quecksilbernitrat geklärten Lösung das Gemisch der Osazone darzustellen, und die abfiltrirte Masse mit wenig heissem Wasser auszuziehen; das Osazon der Laktose löst sich schon in 80 Theilen heissem Wasser, krystallisirt beim Erkalten, und wird aus 50procentigem Aceton umkrystallisirt (PORCHER, Chz. 27, 576; BIEREY, Bioch. 1, 465).

Quantitativ kann man Arabinose, Glykose, Mannose, und Galaktose neben Milchzucker mit völliger, und Fruktose oder Invertzucker mit annähernder Genauigkeit mittelst des nämlichen Verfahrens bestimmen, das TANRET (Bl. III, 27, 392) zur Trennung von der Maltose ausarbeitete (s. oben), und das auf der verschiedenen Löslichkeit der Hydrazone in Essigester beruht.

Zum qualitativen Nachweise von Rohrzucker neben Milchzucker erhitzt man nach LORIN (F. 18, 107) mit entwässerter Oxalsäure auf 100°, wobei in Anwesenheit von Rohrzucker Schwärzung eintritt; nach LANDIN (Chz. 24, 211) und SCHMIDT (Chz. 24, 272) kann man auch das Zuckergemisch vorsichtig auf reine concentrirte Schwefelsäure aufstreuen, die durch Milchzucker binnen ein bis zwei Stunden nicht oder kaum, durch Rohrzucker

aber intensiv dunkelbraun bis schwarz gefärbt wird. Auch die verschiedene Löslichkeit der beiden Zucker in Alkohol, die Blaufärbung des Rohrzuckers mit Kobaltnitrat (s. oben), sowie die Farbenreaction des Rohrzuckers mit Resorcin und Salzsäure, kann zur Unterscheidung dienen (CONRADY, Chz. 19, R. 15): kocht man 10 ccm einer Milchzuckerlösung, die nur 0,01 Proc. Rohrzucker enthält, mit 0,1 g Resorcin und 1 ccm Salzsäure drei Minuten auf, so tritt noch deutliche rothgelbe Färbung ein; bei 0,1 Proc. Rohrzuckergehalt ist sie blassroth, bei 1 Proc. tief carminroth, und beim Erkalten entsteht eine Trübung, die sich aber auf Zusatz von Alkali wieder verliert. Nach CARLSON (Chz. 27, R. 73) stellt man diese Reaction am sichersten so an, dass man 0,5 g des zu prüfenden Milchzuckers nebst 0,5 g 25 procentiger Salzsäure, 0,5 g Resorcin, und 5 ccm Wasser in einem mit Kork und eingepasster Capillare verschlossenen Reagensglase fünf Minuten vorsichtig zum Sieden erhitzt, wobei, falls Rohrzucker anwesend ist, binnen längstens vier Minuten die Rothfärbung hervortritt.

Milchzucker neben Rohrzucker wird am besten mittelst des verdünnteren, mit 1 Proc. Essigsäure versetzten Reagens von SJOLLEMA nachgewiesen (Chz. 21, 739).

Quantitativ lässt sich Rohrzucker neben Milchzucker nach der optischen Inversionsmethode bestimmen, wobei man entweder mit Salzsäure invertiren kann (HERZFELD, Z. 47, 336), oder mit kräftigen organischen Säuren, — da z. B. bei 10 bis 30 Minuten langem Kochen mit 2 Proc. Citronensäure die Saccharose völlig invertirt wird, die Laktose aber ganz unverändert bleibt (STOKES und BODMER, N. 51, 193; JONES, Chz. 13, R. 140; MECKE, Chz. 24, R. 4) —, oder endlich mit Invertin oder Hefe (BIGELOW und MAC-ELROY, Am. 15, 668); GRÜNHUT und RIIBER fanden nur die erstgenannte Methode empfehlenswerth und genügend ausgearbeitet (F. 39, 19; Z. ang. 1900, 393). SERRURIER versuchte CREYDT's Schleimsäure-Methode anzuwenden (C. 88, 426); nach HERZFELD (Z. 35, 393) kann man auch durch Titration mit Kupferlösung (vor und nach der Inversion der ursprünglichen Flüssigkeit) die Mengen beider Zuckerarten ermitteln, erhält jedoch nur ungefähre Resultate, weil der Einfluss, den die Gegenwart des Rohrzuckers auf das Reductionsvermögen des Milchzuckers ausübt, nicht bekannt ist. Aus diesem Grunde fanden auch vermuthlich GRÜNHUT und RIIBER (a. a. O.) die KJELDAHLsche Arbeitsweise im Allgemeinen ganz unbrauchbar, während sie unter Umständen, wenn z. B. (wie in der condensirten Milch) das

Verhältniss von Zucker zu Milchzucker ein annähernd constantes ist (etwa 3 : 1), befriedigende Ergebnisse liefern kann (RIIBER, F. 40, 97; C. 1901, 869). Ein Verfahren von BLYTH (C. 95b, 465), das auf Combination einer polarimetrischen und titrimetrischen Bestimmung beruht, hat sich nicht in die Praxis einführen können.

Zur quantitativen Bestimmung von Maltose neben Milchzucker empfiehlt BOYDEN (Am. 24, 993) die halbprocentige Lösung bei 30° zwei bis drei Wochen mit Saccharomyces anomalus gähren zu lassen, wobei alle Maltose vollständig verschwindet.

Um Traubenzucker (oder Invertzucker), Rohrzucker und Milchzucker neben einander zu bestimmen, kann man sich folgender Methode HERZFELD's bedienen (Z. 35, 393), die aber, wie leicht ersichtlich, nur sehr annähernd richtige Ergebnisse zu liefern vermag: Man ermittelt a) das Reductionsvermögen der ursprünglichen Lösung, herrührend von Trauben- (oder Invert-) Zucker und Milchzucker; b) man zerstört letztere Zuckerarten durch Kochen mit Alkali, invertirt das Filtrat, und rechnet seinen Invertzuckergehalt auf Rohrzucker um; c) man neutralisirt das Filtrat von a) mit Salzsäure, bestimmt das hierdurch zur Hälfte wieder hergestellte Reductionsvermögen des Milchzuckers, und berechnet daraus dessen Menge; d) zur Controle untersucht man die invertirte, ursprüngliche Lösung, zieht vom gesammten reducirten Kupfer das dem Trauben- und Milchzucker entsprechende ab, und berechnet den Rest auf Rohrzucker, wobei man die nämliche Zahl erhalten müsste, die sich aus b) ergab.

Einem analogen Gedankengange sind die gleichfalls als Annäherungsmethoden zu bezeichnenden Verfahren von BIGNAMINI (A. ph. III, 22, 283), sowie von BIGELOW und MAC-ELROY (C. 94, 306) entsprungen. Nach BIGNAMINI ergiebt: a) das Reductionsvermögen der ursprünglichen Lösung deren Gehalt an Milch- und Trauben- (oder Invert-) Zucker; b) das Reductionsvermögen des nach dem Entkupfern mittelst Schwefelwasserstoff invertirten Filtrates von a) den aus dem Rohrzucker entstandenen Invertzucker, also auch die Menge des Rohrzuckers selbst; c) das Reductionsvermögen der invertirten ursprünglichen Lösung die Menge des gesammten reducirenden Zuckers, und wenn man das dem Rohrzucker entsprechende Kupfer abzieht, jene des Trauben- (oder Invert-) Zuckers und des invertirten Milchzuckers. Weiss man nun, wie viele Gramme Traubenzucker und Milchzucker,

bezw. invertirter Milchzucker, zur Ausfällung von 1 g Kupfer erforderlich sind, so lässt sich aus a) und c) die Menge dieser einzelnen Zuckerarten berechnen. — Nach BIGELOW und MAC-ELROY ergiebt: a) die Polarisation der ursprünglichen Lösung deren Gehalt an Milchzucker und Rohrzucker; b) die Untersuchung dieser Lösung nach dem optischen Inversionsverfahren den Rohrzucker; c) das Reductionsvermögen der ursprünglichen Lösung den Milchzucker. Ist die aus b) und c) berechnete Drehung dieser beiden Zuckerarten der bei a) gefundenen nicht gleich, so hat man anzunehmen, dass Invertzucker zugegen ist, der sich aus der Differenz des Reductionsvermögens der ursprünglichen, und der unter gewissen Vorsichtsmaassregeln vergohrenen Lösung berechnen lässt. — Auf die Einzelheiten dieser Verfahren braucht an dieser Stelle um so weniger eingegangen zu werden, als sie jedenfalls, in Folge Nichtberücksichtigung des verschiedenen Reductionsvermögens der einzelnen Zuckerarten, und der Veränderungen dieses Reductionsvermögens in Gegenwart anderer Zucker, ungenaue Resultate liefern müssen.

K. Die Isolaktose.

Auf dem nämlichen Wege wie, nach EMMERLING (B. 34, 600), gemäss der von HILL (C. 98b, 633) entdeckten Reaction Isomaltose aus d-Glykose durch Reversion unter der Einwirkung der Malto-Glykase der Hefe gebildet wird, entsteht nach FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 3144), unter dem Einflusse der Lakto-Glykase des Kefirs, aus einem Gemenge von d-Glykose und d-Galaktose die Isolaktose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Zu ihrer Darstellung schüttelt man 50 g zerkleinerte Kefirkörner mit 300 ccm Wasser und 5 ccm Toluol 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, bringt 200 ccm dieses Auszuges nebst je 100 g der beiden Monosen und 10 ccm Toluol in einen Kolben, und lässt diesen, gut verschlossen, etwa 15 Tage lang bei 35° stehen; wenn die Anfangsdrehung von etwa + 20,7° auf etwa + 17,5° gesunken, und constant geworden ist, fügt man zur Flüssigkeit ein Volum Wasser, kocht zehn Minuten auf, und vergährt in dem erkalteten Filtrate die Reste der Monosen mittelst Oberhefe.

Die zurückbleibende Isolaktose, die nicht durch die Enzyme der Oberhefe und durch Emulsin, wohl aber durch die Enzyme der Unterhefe und des Kefir angegriffen wird, konnte als solche

bisher nicht isolirt werden; das Isolaktose-Phenyl-Osazon, $C_{24}H_{32}O_9N_4$, krystallisirt in feinen gelben Nadeln vom Smp. 190 bis 193°, und auch das Isolaktose-Oson ist leicht erhältlich.

L. Die Melibiose.

1. Vorkommen und Darstellung; Synthese.

Die Melibiose erhielten zuerst SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 22, 1678; 23, 1438) neben Fruktose durch gemässigte Inversion der Melitriose oder Raffinose (s. diese) mittelst Mineralsäuren, gemäss der Gleichung

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Ebenso bildet sie sich bei der theilweisen Vergährung der Raffinose mittelst gewisser Hefen (BERTHELOT, S. ind. 34, 450 und Z. 39, 1078; LOISEAU, S. ind. 34, 470 und C. r. 109, 614), wobei Hydrolyse zu Fruktose und Melibiose erfolgt, und nur die erstere vergohren wird; der von BERTHELOT (A. ch. III, 46, 66) früher als „Eukalyn" bezeichnete Gährungsrückstand ist nach SCHEIBLER nichts Anderes als Melibiose gewesen, was indessen BERTHELOT bestreitet (s. bei Eukalyn). SCHEIBLER's Vermuthung (N. Z. 23, 237), dass die Melibiose als Product unvollkommener Vergährung im Biere vorhanden sei, hat DÜLL (Chz. 16, 1178) nicht bestätigen können; auch nach BAU (Chz. 18, 1794; N. Z. 37, 166) enthält weder Malz, noch Bierwürze oder Bier Melibiose.

Die Darstellung der Melibiose, die nach den älteren Methoden von SCHEIBLER und MITTELMEIER (a. a. O.), sowie BAU (Chz. 21, 185; N. Z. 41, 66) umständlich und unsicher ist, erfolgt rascher und besser, obgleich immer noch unter grossen Verlusten und mit geringer Ausbeute, nach einem der beiden neueren, von BAU ausgearbeiteten Verfahren (C. 99b, 526; Z. 49, 850; Chz. 26, 69).

Nach dem ersten lässt man eine sterilisirte Lösung von 20 g Raffinose in 250 ccm Wasser mit 30 g einer abgepressten Reincultur von Oberhefe Frohberg bei 31° einen Tag gähren, bringt das sterilisirte, mit noch 10 g der Hefe versetzte Filtrat im Thermostaten bei 31° während einiger Tage zu einer zweiten Gährung, concentrirt das mit Knochenkohle gekochte Filtrat, giesst den heissen Syrup in heissen 95 procentigen Alkohol, fällt die erkaltete decantirte Lösung mit Aether, und nimmt den

Niederschlag mit Alkohol von 70 Proc. auf; durch Zusatz von kalter wässeriger Barythydratlösung und kaltem 92procentigem Alkohol fällt man bei 0° die Melibiose als Baryumverbindung, zerlegt diese (nach dem Absaugen, Waschen mit kaltem Alkohol, Abpressen, und Suspendiren in Wasser) mittelst Kohlensäure und zuletzt (genauestens!) mit etwas verdünnter Schwefelsäure, dampft die Flüssigkeit unterhalb 80° zum Syrup ein, setzt 92procentigen Alkohol zu, bis die Gesammtlösung 70 Procent Alkohol enthält, fällt nicht vollständig mit Aether, und giesst die alkoholisch-ätherische Lösung ab; aus ihr sowohl, wie aus dem anfangs syrupösen Niederschlage scheiden sich allmählich Krystalle aus, die man abpresst, und, wo möglich unter Zusatz einiger Impfsplitter, aus concentrirter wässeriger Lösung unterhalb 80°, oder aus gesättigter, etwa 78 Proc. Alkohol enthaltender Lösung umkrystallisirt.

Nach Bau's zweitem Verfahren hydrolysirt man 10- bis 20procentige Raffinoselösung durch Kochen mit 2 Proc. Essigsäure, concentrirt auf dem Wasserbade bis zur Hälfte des Volumens, und sodann in einer Porcellanschale (nicht in einem Glasgefässe, wegen der grossen Empfindlichkeit gegen Spuren Alkali) zum dicken Syrup, den man nach dem Abkühlen mit zwei Volumen Alkohol von 95 Proc. anreibt. Die überstehende alkoholische Lösung wird decantirt, mit Aether bis zur bleibenden Trübung geschüttelt, nach ein bis zwei Tagen vom Niederschlage abgegossen, und (womöglich mit einigen Impfsplittern) mehrere Wochen in einer verschlossenen Glasflasche stehen gelassen; allmählich tritt Krystallisation ein, die man bei höherer Temperatur durch Ueberschichten mit wenig Aether befördern kann. Den nach dem Decantiren der alkoholischen Lösung verbleibenden Rückstand behandelt man noch sechs- bis achtmal in gleicher Weise mit Alkohol, verdunstet diesen zuletzt bei niedriger Temperatur, und lässt den zähen Syrup, mit einigen Impfsplittern verrührt, mehrere Stunden stehen; die Krystalle presst man ab, und krystallisirt sie aus wässeriger Lösung in gleicher Weise bis zur völligen Reinheit um.

Nach Loiseau (Z. 53, 1050) lässt sich Melibiose in einfacher und sicherer Weise auf nachstehende Art darstellen: man vergährt 100 ccm 10- bis 20procentige reine Raffinose-Lösung mit 1 g reiner Oberhefe, neutralisirt das zum Sieden erhitzte Filtrat, concentrirt die nochmals filtrirte, völlig klare Flüssigkeit bis zu 70° Brix, und rührt einige Impfsplitter ein; auch kann man die

nur bis 50° BRIX eingedickte Lösung mit einem Volum Alkohol von 95 Proc. versetzen, absitzen lassen, von einem geringen Niederschlage decantiren, abermals mit Alkohol versetzen, u. s. f., bis schliesslich bei weiterer Zugabe sofort eine geringe weissliche Trübung erfolgt; man lässt dann, allenfalls nebst einigen Impfsplittern, längere Zeit bei 15 bis 20° stehen, und fügt, im selben Maasse wie die Krystallisation fortschreitet, allmählich noch mehr Alkohol zu.

Eine Synthese der Melibiose, und damit zugleich überhaupt die erste Synthese eines Disaccharides, haben allem Anscheine nach FISCHER und ARMSTRONG ausgeführt (C. 1901, 680; B. 35, 3144), indem sie Glykose und Acetochlor-Galaktose auf einander einwirken liessen, und das Product der Reaction, die „Galaktosido-Glykose“, als identisch mit Melibiose erkannten. Zur Darstellung der Galaktosido-Glykose fügt man, durchaus bei 0° arbeitend, zu einer Lösung von 18 g Traubenzucker in 90 ccm Wasser zunächst eine solche von 2,3 g Natrium in 70 ccm Alkohol von 96 Proc., und sodann eine solche von 36 g krystallisirter Acetochlor-Glykose in 80 ccm Alkohol; man lässt erst bei gewöhnlicher Temperatur drei Tage, und dann nach Zusatz von 15 ccm Natronlauge von 33 Proc. noch 12 Stunden stehen, säuert mit verdünnter Essigsäure schwach an, destillirt im Vacuum, behandelt die wässerige Lösung des Rückstandes mit Knochenkohle, lässt das auf 150 ccm verdünnte und mit einigen Grammen einer Reincultur von frischer Oberhefe versetzte Filtrat zwei Tage bei 30° gähren, wiederholt nach dem Wegkochen des Alkohols die Gährung nochmals, und entfernt mittelst Knochenkohle und Natriumacetat die gelösten Proteïnstoffe; zu der hellgelben Lösung, die etwa 5 bis 8 Proc. vom Reductionsvermögen der d-Glykose zeigt, fügt man auf je einen Theil gelösten Zuckers zwei Theile Phenylhydrazin, sowie Essigsäure von 50 Proc. und einen Theil Kochsalz, erhitzt eine Stunde im Wasserbade, filtrirt heiss ab, und lässt erkalten, wobei ein Osazon (etwa 8 g) krystallisirt, das sich in jeder Hinsicht als identisch mit Melibiosazon erweist (s. dieses unten). Die Rückverwandlung in den Zucker, der wesentlich gemäss der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 = H_2O + C_{12}H_{22}O_{11}$$

entstand, gelang bisher noch nicht, doch verhält sich der ursprünglich gewonnene Zuckersyrup gegen Hefen und Enzyme in ganz der nämlichen charakteristischen Weise wie Melibiose (s. unten), und auch die Eigenschaften anderer Derivate, wie des p-Bromphenyl-Osazones, stimmen vollständig überein.

2. Physikalische Eigenschaften.

Die Melibiose, die SCHEIBLER und MITTELMEIER (a. a. O.) durch langsames Trocknen im Vacuum bei 70 bis 80° und zuletzt erst bei 100°, nur als weisses amorphes Pulver erhielten, gewannen krystallisirt zuerst LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 15, 97) bei der Zerlegung des α-Allyl-Phenyl-Hydrazones mittelst Benzaldehyd, und später BAU gelegentlich der Ausarbeitung seiner oben erwähnten Darstellungsmethoden (Chz. 23, R. 262; Z. 49, 850; Chz. 26, 69), sowie LOISEAU (Z. 53, 1050).

Die reine Melibiose, die nach LOISEAU etwa viermal schwächer süss wie Rohrzucker schmeckt, scheidet sich, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeiten keine Fremdstoffe (besonders Dextrine) enthalten, aus wässeriger Lösung allmählich in kleinen, häufig mikroskopischen, aus alkoholischer Lösung rascher und auch in grösseren (nach LOISEAU bis haselnuss-grossen) schön ausgebildeten Krystallen ab, und besitzt die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, die auch ihre Moleculargrösse richtig wiedergiebt. Die Krystalle bilden luftbeständige, nicht hygroskopische, schwach doppeltbrechende, monokline Tafeln, und besitzen das Axenverhältniss

$$a:b:c = 1:1{,}92275:2{,}01243, \quad \measuredangle\beta = 77^{\circ}\,16'.$$

Ueber Chlorcalcium getrocknet, enthalten sie zwei Molecüle Krystallwasser, das sie auch bei kürzerem Stehen über Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäure nicht verlieren; bei längerem Stehen geben sie es theilweise ab, ziehen es aber an freier Luft schon binnen einer Stunde wieder an; auch beim Erwärmen entweicht schon bei 70° etwas Wasser. Die Krystalle des Hydrates sintern unter Gelbfärbung bei 82 bis 83°, oft schon unterhalb 80°, schmelzen je nach der Substanzmenge und der Art des Erhitzens unvollständig bei 84 bis 85°, verwandeln sich bei 120 bis 125° unter starker Dampfentwickelung in eine gelbliche schaumige Masse (des Anhydrides?), und zeigen bei 175 bis 190° nochmals eine Art Schmelzung; durch längeres Stehen über Schwefelsäure theilweise entwässerte Krystalle schmelzen bei 93 bis 95°, haben sie aber das Wasser wieder angezogen, so ist auch der Schmelzpunkt wieder der anfängliche.

Nach LOISEAU (Z. 53, 1050) enthält die Melibiose 9,5 Proc. Krystallwasser, und schmilzt darin beim Erwärmen im Einschlussrohre auf 75°; fein gepulvert und in dünner Schicht sehr allmählich von 70 bis 110° erwärmt, giebt sie alles Wasser ab,

rascht erhitzt aber erweicht sie oberhalb 110° und wird bei 120° flüssig. Die entwässerte Masse nimmt an feuchter Luft 19 Proc. Krystallwasser auf, giebt aber die Hälfte beim Stehen an trockener Luft rasch wieder ab, und wird dabei wieder krystallinisch.

Melibiose ist sehr löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger in Alkohol, und wird durch Knochenkohle aus ihren Lösungen in relativ grosser Menge absorbirt (WISKE, Z. 52, 947); die concentrirten Lösungen beginnen sich schon bei 78 bis 80° unter Gelbfärbung zu zersetzen. Nach LOISEAU (a. a. O.) ist die Löslichkeit in Wasser bei 15° zweimal kleiner als die des Rohrzuckers, wächst rasch bei steigender Temperatur, und wird bei 75° fast unbegrenzt; die in Alkohol von 95 Proc. ist bei 15° gering (2 bis 2,4 Proc.), die in Alkohol von 33 Proc. fünf- bis sechsmal grösser. Nach BAU erfordert 1 g krystallisirte Melibiose bei 17,5° 0,4186 g Wasser zur Lösung, 6,8137 g Methylalkohol (specifisches Gewicht 0,8030), und 175,67 g Aethylalkohol (specifisches Gewicht 0,8125).

Als Rotation bestimmte SCHEIBLER $\alpha_D = +127{,}3^\circ$; BAU hielt diese Zahl anfangs für irrthümlich und erhöhte sie auf $\alpha_D = +139^\circ$ (Chz. 18, 1794; 21, 185), bei späteren Untersuchungen fand er jedoch $\alpha_D^{20} = +129{,}38$ bis $+129{,}641^\circ$, woraus sich für den wasserfreien Zucker $\alpha_D^{20} = +142{,}99$ bis $+143{,}27^\circ$ berechnet. Für Temperaturen zwischen 15 bis 20°, und für Concentrationen zwischen 6 bis 26 Proc., ist diese Drehung constant; sie stellt sich jedoch in der Kälte erst nach 24 Stunden, beim Aufkochen allerdings sofort ein, während die frisch bereitete kalte Lösung Multirotation zeigt, und zwar Weniger-Drehung: für $c = 7{,}7265$ findet man α_D^{20} nach fünf Minuten $+108{,}68^\circ$, nach 20 Minuten $+113{,}19^\circ$, nach 22 Minuten $+113{,}71^\circ$, nach 27 Minuten $+114{,}77^\circ$, nach sechs Stunden $+126{,}09^\circ$, nach 24 Stunden $+126{,}20^\circ$; für $c = 10{,}1521$ ergiebt sich nach $^1/_4$, 4, 6, und 24 Stunden $\alpha_D^{20} = +115{,}41$, 129,18, 129,44, und 129,47°.

LOISEAU, der Lösungen von 2 g Melibiose in Wasser bei 15 bis 18° untersuchte, und die Ergebnisse stets auf das Hydrat zurückberechnete, fand ähnliche Resultate (Z. 53, 1050): Lösungen der Wasser-haltigen bezw. Wasser-freien Substanz zeigten anfangs $\alpha = +20{,}7^\circ$ bezw. $\alpha = +24{,}4^\circ$, und binnen 24 Stunden stieg ersterer Werth allmählich auf $+23{,}7^\circ$, während letzterer bis zu dem nämlichen Betrage $+23{,}7^\circ$ fiel. Zusätze geringer Mengen Säuren oder Alkalien liessen die Multirotation stets sofort ver-

schwinden. Bleiessig verminderte den Betrag der Drehung um 60 Proc.; setzt man der klaren bleihaltigen Lösung vorsichtig Kaliumsulfat zu, so wird alle Melibiose ausgefällt.

3. Verhalten gegen Reagentien.

Reducirt man die Melibiose mit Natriumamalgam, so geht sie in einen Mannit-ähnlichen Körper, den Melibiotit, $C_{12}H_{24}O_{11}$, über; dieser ist ein weisser, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup, wirkt nicht mehr reducirend, und zerfällt bei der Hydrolyse glatt in Mannit und d-Galaktose (SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 22, 3118).

Gegen Alkalien, Alkalicarbonate, oder alkalisch reagirende Salze, und zwar selbst gegen Spuren, ist Melibiose ganz ausserordentlich empfindlich (BAU, a. a. O.); sie reducirt daher auch FEHLING'sche Lösung, jedoch in minderem Grade wie Maltose (s. unten).

Durch starke Säuren, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, oder Oxalsäure, wird Melibiose nur langsam, z. B. in concentrirter Lösung bei 40° erst binnen 36 Stunden, zu d-Glykose und d-Galaktose invertirt (SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 22, 3118; BAU, N. Z. 41, 66); die Componenten der Melibiose sind also die nämlichen wie die des Milchzuckers, auch weisen die reducirenden Eigenschaften auf das Vorhandensein einer Aldehydgruppe hin, im Uebrigen muss aber die Bindungsweise der beiden Monosen eine verschiedene sein. Essigsäure hydrolysirt nach BAU auch bei anhaltendem Kochen mit grösseren Mengen nicht; Citronen-, Wein-, und Milchsäure wirken ebenfalls nicht ein.

4. Gährung und Verhalten gegen Enzyme.

Melibiose wird, wie sich zuerst aus dem Verhalten der Raffinose ergab (s. diese), durch Unterhefen (besonders bei 25 bis 30°) leicht und vollständig in alkoholische Gährung versetzt, nicht aber von den weitaus meisten Oberhefen. Dieses Verhalten ist dadurch bedingt, dass, wie BAU (Chz. 19, 1874; Z. 49, 850) sowie FISCHER und LINDNER (Chz. 19, R. 331; B. 28, 3034) zeigten, Melibiose (entgegen SCHEIBLER's Angabe) durch Hefen-Invertin nicht verändert wird, dass aber nur die frischen oder getrockneten Unterhefen, und nur ausnahmsweise gewisse Oberhefen, ein eigenthümliches, in Wasser wenig lösliches, und aus

den lebenden, getrockneten, oder zerriebenenen Zellen nur schwierig extrahirbares Enzym, die Melibio-Glykase, enthalten, das die Melibiose zu d-Glykose und d-Galaktose zu hydrolysiren, und sie dadurch zu einem für Hefe geeigneten Gährsubstrate zu machen vermag.

Die Oberhefen Saaz und Frohberg, Sacch. ellipsoïdeus II, sowie Schizosacch. Logos und Pombe vergähren Melibiose weder bei 1 bis 1½ Jahre langer Berührung (Bau, Chz. 21, 188), noch bei gleichzeitiger Gegenwart von Trauben-, Invert-, oder Rohrzucker, noch bei Zugabe reichlicher Mengen der verschiedensten stickstoffhaltigen Nährstoffe (Gillot, Bl. B. 16, 240 und 346); anscheinend verhalten sich aber verschiedene Varietäten dieser Erreger, wie auch von Sacch. anomalus und Sacch. exiguus, nicht in gleicher Weise (woraus sich die widersprechenden Ergebnisse verschiedener Forscher erklären), so z. B. sind gewisse Culturen von Schizosacch. Logos nach Lindner und nach Bau (Woch. f. Brauerei, 1903, Nr. 47) zweifellos fähig, Gährung hervorzurufen, und ebenso soll nach Kalanthar (H. 26, 88) Schizosacch. Pombe kräftige Gährung bewirken können. Dies vermögen ferner, nach demselben Autor, einige Weinhefen, z. B. Assmannshäuser bei 25°, und Bari-Hefe bei 40°, und nach Lindner auch die Weinhefen 54 und 534 der Berliner Sammlung; ferner vergähren Sacch. pastorianus I und III nach Bau (N. Z. 41, 65), eine Anzahl obergähriger Hefen, Brauereihefen, und Presshefen, darunter besonders eine obergährige als „Winterhude III Nr. 139“ bezeichnete Presshefe nach Lindner (Bau, Chz. 26, 69), Melibiose ebenso leicht und vollkommen, wie die Unterhefen Saaz und Frohberg. Vielleicht handelt es sich hierbei um die zwar seltenen und bisher unerklärten, aber doch zweifellos beobachteten Uebergänge von Unterhefen in Hefen obergährigen Charakters, wobei jedoch zu bedenken bleibt, dass auch gewisse Unterhefen zuweilen keine oder nur wenig Melibio-Glykase führen, wie auch umgekehrt Hefen, denen diese fehlt, deshalb allein keineswegs als Oberhefen angesprochen werden dürfen (Bau, a. a. O.). Möglicherweise spielen aber auch Anpassungs-Vorgänge eine Rolle, denn nach Dubourg (C. r. 128, 440) und Dienert (C. r. 129, 63; Chz. 24, R. 112) scheiden Hefen, die in Gegenwart von Melibiose an Galaktose acclimatisirt wurden, bedeutende Mengen Melibio-Glykase aus.

Das Verhalten der Melibiose, bezw. der diese ergebenden Raffinose gegen Ober- und Unterhefe hat Bau (Chz. 20, 901;

N. Z. 41, 65) zu diagnostischen Zwecken, und namentlich zum Nachweise von Unterhefen in obergährigen Bier- oder Presshefen vorgeschlagen. Da aber, wie angeführt, auch reine Oberhefen und Presshefen des Handels zuweilen Melibiose und Raffinose vergähren, und sich zudem bei längerem Aufbewahren (besonders an der Oberfläche) mit allerlei wilden Hefen, Spaltpilzen, u. s. f., bedecken, so ist diese Methode nur mit grosser Vorsicht zu behandeln (Langfurth, Z. ang. 1900, 1258 und C. 1901 b, 744; Lindner, C. 1901, 56 und 404; Lange, Chz. 26, 197), trotzdem sie an sich, wenn nur reine Zucker und Hefen-Reinculturen, sowie grössere Unterhefen-Zusätze (von 10 Proc. und mehr) in Frage kommen, ganz zuverlässig ist (Küttner und Ulrich, C. 1901 b, 363; Saare und Bode, Chz. 27, R. 57); Bau selbst empfiehlt, die zu untersuchende, von Beimengungen fremder Fermente befreite Hefe jedenfalls erst einer Vorprüfung mittelst reiner Melibiose zu unterwerfen (Chz. 26, 69).

Nach Bau (Woch. f. Brauerei, 1903, Nr. 47) ist Melibio-Glykase (d. h. solche enthaltende Unterhefe des Typus Sacch. cerev. Frohberg) beim Austrocknen weit widerstandsfähiger als Hefen-Zymase, und kommt hierin etwa der Malto-Glykase gleich, während sie dem Invertin weit nachsteht; sie verträgt völliges Austrocknen, kann getrocknet (wie schon Dubourg und Dienert a. a. O. fanden) fünf Stunden auf 110° erhitzt werden, und bleibt als Trockenhefe $5^3/_4$ Jahre unverändert wirksam. Das Optimum liegt bei 50°, die Tödtungs-Temperatur bei 70° C.; die Widerstandsfähigkeit gegen proteolytische Enzyme ist geringer als jene des Invertins, aber weit grösser als die der Malto-Glykase oder gar der Zymase. Gegen chemische Einflüsse ist die Melibio-Glykase viel weniger empfindlich als die Zymase und die Malto-Glykase, kann sich aber nicht entfernt mit dem Invertin messen: lässt man auf 3 g der Hefe bei 12 bis 17° je 29 Stunden 100 ccm folgender Lösungen einwirken, so wird die Melibio-Glykase zerstört durch solche mit 1 Proc. Oxalsäure oder Natron, 0,91 Proc. Salzsäure, 0,50 Proc. Schwefelsäure, 0,1 Proc. Silbernitrat, und 0,02 Proc. Sublimat; mehr oder minder schwächend wirken solche mit 1 Proc. Essigsäure oder Soda, 0,5 Proc. Oxalsäure oder Natron, 0,2 Proc. Schwefelsäure oder Silbernitrat, sowie Alkohol von 95 Proc.; ohne Schaden vertragen werden z. B. solche mit 0,2 Proc. Oxalsäure oder 4 Proc. Weinsäure.

Der Melibio-Glykase der Hefe verwandte Enzyme finden sich in verschiedenen wilden Hefen, Kahmpilzen, Schimmelpilzen

(Aspergillus niger; Monilia javanica; sogen. Ananashefe), und Spaltpilzen, sind aber nicht näher untersucht; die den Milchzucker spaltende Lakto-Glykase des Kefirs hydrolysirt Melibiose nicht und ebenso wenig vermögen dies die gewöhnlichen Hefen-Enzyme (Invertin, Maltoglykase), oder Diastase; das Emulsin-Gemisch der süssen Mandeln dagegen zerlegt die Melibiose bei mehrtägiger Einwirkung bei 35° (FISCHER und ARMSTRONG, C. 1901, 680; B. 35, 3151).

Nicht vergohren wird Melibiose durch den Sacch. apiculatus genannten Sprosspilz (BAU, Chz. 21, 188); Monilia candida vergährt nicht (BAU, Chz. 18, 1794), und von den Amylomyceten nur die Arten β und μ (SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049). Der Granulobacter saccharobutyricus von SCHATTENFROH und GRASSBERGER ist in einigen Varietäten wirksam (C. 99 b, 1060); einige Abarten des Bac. typhosus vergähren ebenfalls, und zwar meist ohne Bildung von Säuren (PROSKAUER, C. 97, 329).

5. Die Verbindungen der Melibiose.

Citronen-, Wein-, und Milchsäure-Verbindungen der Melibiose sollen bei längerem Erhitzen der Lösungen der Componenten entstehen, sind aber nicht isolirt (BAU, N. Z. 41, 66).

Das Melibiose-Octacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, erhielten SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 1438) durch Kochen der Melibiose mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es krystallisirt aus heissem absolutem Alkohol in Strahlen sehr schöner, äusserst bitter schmeckender Nadeln vom Smp. 171°, löst sich kaum in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, Schwefelkohlenstoff, und Ligroin, ziemlich leicht in Aether, und sehr leicht in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig, und Benzol; es zeigt Rechtsdrehung, $\alpha_D = +94{,}2°$, wird von heisser FEHLING'scher Lösung zersetzt, wobei Reduction eintritt, verbindet sich aber nicht mit Phenylhydrazin, sondern löst sich darin unverändert und besitzt in dieser Lösung die Rotation $\alpha_D = +93{,}6°$.

Melibiose-Phenyl-Hydrazon, $C_{18}H_{28}O_{10}N$, gewannen SCHEIBLER und MITTELMEIER (a. a. O.) durch Fällen einer stark alkoholischen Lösung von je einem Theile Melibiose und Phenylhydrazin mit Aether. Es krystallisirt aus heissem absolutem Alkohol in hellgelben mikroskopischen Nadeln, die bei 145° schmelzen, und sich bei 160° unter Gasentwickelung zersetzen, ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether, Chloroform,

und Benzol gar nicht löslich, reducirt heisse FEHLING'sche Lösung und giebt beim Kochen mit mehr Phenylhydrazin das Osazon der Melibiose.

Melibiose-Allylphenyl-Hydrazon krystallisirt in hellgelben Nadeln vom Smp. 197°, löst sich wenig in Wasser, besser in absolutem Alkohol (100 ccm bei 16° gesättigter Lösung enthalten 0,3 g), leicht in absolutem Methylalkohol; die Lösung in letzterem zeigt $\alpha_D = +21,2°$, die in Eisessig $\alpha_D = +8°$ (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 15, 226). Die nämlichen Autoren erhielten auch:

Melibiose-β-Naphtyl-Hydrazon. Es bildet bräunliche Nadeln vom Smp. 135°, löst sich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol von 96 Proc. (in 100 ccm 1,3 g), leicht in absolutem Methylalkohol, und zeigt in letzterer Lösung $\alpha_{Au} = +15,9°$.

Melibiose-Phenyl-Osazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, fällt beim Erkalten seiner Lösungen in gelben Flocken aus, die beim Trocknen in eine gelbbraune, spröde Masse übergehen; aus heissem Wasser oder aus heissem Toluol umkrystallisirt, und im Vacuum getrocknet, bildet es Warzen gelber, feiner, leicht gekrümmter Nadeln, die rasch erhitzt bei 178 bis 179° schmelzen und sich bei 181 bis 183° unter Gasentwickelung zersetzen; bei 100 bis 105° tritt nach zehn Stunden ebenfalls Zersetzung ein. Das Osazon löst sich in 110 Theilen heissem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten, ähnlich wie das Laktosazon, theilweise in Gestalt eines Anhydrides aus, das in Wasser unlöslich, in Alkohol von 60 Proc. aber leicht löslich ist; kocht man 0,3 g Osazon mit 100 ccm Wasser unter Rückflusskühlung 38 Stunden, so wird es zum grossen Theile zersetzt. In heissem Alkohol, Aceton, Pyridin, und starker Essigsäure ist es leicht löslich, und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung nur langsam wieder ab, in Aether, Essigester, Chloroform, Benzol, und Toluol ist es wenig löslich, und in Ligroin fast unlöslich (SCHEIBLER und MITTELMEIER, a. a. O.; BAU, Chz. 26, 69; FISCHER und ARMSTRONG, a. a. O.). Beim Kochen mit Alkali entsteht viel Glyoxal-Osazon (LINTNER, Chz. 20, 763).

Durch Einwirkung von Benzaldehyd ist ebenso leicht wie bei der Maltose, das Melibioson darstellbar; es ist schwach rechtsdrehend, wird durch Emulsin binnen drei Tagen in d-Galaktose und d-Glykoson zerlegt, und in gleicher Weise schon binnen 24 Stunden durch Unterhefe gespalten, die aber die Galaktose zugleich vollständig vergährt (FISCHER und ARMSTRONG, a. a. O.).

Melibiose-p-Bromphenyl-Osazon, $C_{24}H_{30}O_9N_4Br_2$, erhielten FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 3141) aus dem Melibioson als krystallisirte Masse vom Smp. 181 bis 182°.

Melibiose-p-Nitrophenyl-Osazon erwähnt HYDE (B. 32, 1815), scheint es aber nicht rein gewonnen zu haben.

Melibiose-Natrium, $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, ist nach BAU (Chz. 21, 185) eine weisse, in Alkohol und Aether unlösliche, in Wasser lösliche Masse. Die Verbindungen der Melibiose mit Kalium und mit den Erdalkalien gleichen jenen des Milchzuckers, sind aber bisher nicht in reiner Form abgeschieden.

6. Nachweis und Bestimmung der Melibiose.

Der qualitative Nachweis der Melibiose ist schwierig, da der Zucker selbst, auch aus ganz reinen Lösungen, oft nur langsam und undeutlich krystallisirt; das Ergebniss von Gährproben ist aus den oben angegebenen Gründen häufig auch kein unbedingt vertrauenswürdiges, und man muss jedenfalls zunächst die vergährbaren Zucker mittelst einer Reincultur von (auf ihr Verhalten gegen reine Melibiose geprüfter) Oberhefe wegschaffen, und darf erst dann die zurückgebliebene Melibiose mittelst Unterhefe in Gährung versetzen (BAU, Chz. 26, 69).

Das Melibiosazon scheidet sich aus Lösungen, die auch Monosen enthalten, meist gut, aus solchen, in denen auch Biosen und Dextrine vorhanden sind, nur schwierig ab (BAU, a. a. O.). Behandelt man also z. B. das Product von der Inversion der Raffinose direct mit Phenylhydrazin, so fällt das Fruktosazon schon beim Kochen vollständig aus, das Melibiosazon aber erst nachher beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung, so dass unter diesen Umständen die Erkennung der Melibiose leicht gelingt (SCHEIBLER und MITTELMEIER, a. a. O.). In anderen Fällen, die nicht selten beim Nachweise der Raffinose (s. unten), oder bei der Diagnose von Ober- und Unterhefen vorkommen, hat man jedoch nach BAU (Chz. 18, 1794) zu beachten, dass häufig Gemische der Osazone ganz verschiedener Zuckerarten, z. B. solche von Maltosazon und Isomaltosazon, den nämlichen Schmelzpunkt aufweisen wie das Melibiosazon, und dass der Schmelzpunkt des letzteren schon durch sehr geringe Mengen der Dextrin-Osazone stark herabgedrückt wird. Um daher Melibiose auch in derartigen Gemischen mit einiger Sicherheit nachzuweisen, reinigt man die zu untersuchende Lösung, die man durch eine Rein-

cultur vorgeprüfter Oberhefe von allen durch diese vergährbaren Zuckerarten befreit hat, mittelst Knochenkohle, oder durch Dialyse, verdampft zum dünnen Syrup, giesst diesen heiss in so viel heissen Alkohol, dass das Gemisch 80 Proc. des letzteren enthält, lässt erkalten, versetzt das Filtrat mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Vol. Aether, zieht nach 12 bis 24 Stunden die überstehende geklärte Flüssigkeit ab, und verarbeitet den zähen, dem Boden anhaftenden Syrup, der die Melibiose enthält, auf das Osazon; ist nur wenig Melibiose vorhanden, so muss die ganze Behandlung wiederholt, und fractionirte Aetherfällung angewendet werden. Jedenfalls bedarf es nach Bau, um die Osazonprobe mit Erfolg handhaben zu können, langjähriger Uebung, und gründlicher Erfahrung in der Behandlung von Osazonen.

Quantitativ kann reine Melibiose mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt werden; sind in 25 ccm Flüssigkeit 0,1520, 0,0951, 0,0595, 0,0365, 0,0274, und 0,0171 g Melibiose enthalten, so beträgt das Reductionsvermögen, auf $C_{12}H_{22}O_{11}$ berechnet, 92, 93, 95,3, 95,1, 95, und 92,3 Proc. von jenem der Maltose, falls eine Kochdauer von vier Minuten eingehalten wird; bei längerer Kochdauer wird es im Ganzen höher befunden (Bau, Z. 49, 850; Chz. 21, 185, und 23, R. 262).

Nach neueren Versuchen Bau's reduciren 25 ccm Melibioselösung, 0,2450, 0,1468, 0,0583, 0,0364 g des krystallisirten Zuckers enthaltend, bei vier Minuten langem Kochen mit 50 ccm Fehling'scher Lösung 0,2350, 0,1450, 0,0600, 0,0378 g Kupfer, so dass zwischen krystallisirter Melibiose (x_1), wasserfreier Melibiose (x_2), und Kupfer (y) sehr annähernd die Geichungen bestehen:

$$x_1 = -0{,}0008 + 0{,}9731\,y + 0{,}310552\,y^2,$$

und

$$x_2 = -0{,}0007 + 0{,}88\,y + 0{,}2834\,y^2.$$

M. Die Glykosido-Galaktose.

Die Glykosido-Galaktose erhielten Fischer und Armstrong (C. 1901, 680; B. 35, 3144) aus Galaktose-Natrium und Acetochlor-Glykose auf demselben Wege, der zur Synthese der Galaktosido-Glykose oder Melibiose führte; die Zuhülfenahme einer Vergährung ist aber hierbei überflüssig.

Der Zuckersyrup wird durch Unterhefen leicht, durch Oberhefen nicht vergohren, und durch Emulsin hydrolysirt, nicht aber durch die Laktoglykase des Kefirs.

Das Phenyl-Osazon krystallisirt aus der, vom Glykosazon und Galaktosazon heiss abfiltrirten Lösung, zunächst gemischt mit Resten dieser Osazone, als hellbraune Masse; kocht man diese, nach wiederholtem Waschen mit Wasser und Aether 15 Minuten mit 80 Theilen Wasser aus, so bleiben die Osazone der Monosen ungelöst, und beim Abkühlen scheidet sich das reine Osazon $C_{24}H_{32}O_9N_4$ ab, das man aus heissem Toluol umkrystallisirt und bei 100° trocknet. Es bildet dann hellgelbe mikroskopische Nadeln vom Smp. 172 bis 174°, löst sich in 120 Theilen heissem Wasser, und gleicht dem Melibiosazon, ist aber schwierig löslich in Benzol und Toluol. Mit Benzaldehyd erhält man das Oson, das leicht von Emulsin hydrolysirt wird, nicht aber von der Laktoglykase des Kefirs.

N. Die Galaktosido-Galaktose.

Die Galaktosido-Galaktose stellten FISCHER und ARMSTRONG (C. 1901, 680, B. 35, 3144) ebenso wie die vorgenannten Zucker aus Galaktose-Natrium und Acetochlor-Galaktose dar. Der Zuckersyrup wird weder von Ober- noch von Unterhefe vergohren, und durch die Laktoglykase des Kefirs nicht angegriffen, durch Emulsin aber hydrolysirt.

Das Phenyl-Osazon $C_{24}H_{32}O_9N_4$ bildet, mehrmals aus heissem Wasser, und nach dem Trocknen aus Toluol umkrystallisirt, hellgelbe mikroskopische Nadeln vom Smp. 173 bis 175°, ist wenig löslich in siedendem Wasser (in 115 Theilen), Benzol, Toluol, und Chloroform, kaum löslich in Aether, Ligroin, und sehr löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, und Pyridin.

O. Disaccharide unbekannter Natur und Constitution.

1. Astragalose gewann FRANKFORTER (C. 1900b, 484) aus der giftigen Frucht von Astragalus caryocarpus als amorphe Masse vom Smp. 95 bis 98°, deren wässerige Lösung beim Eindampfen leicht zersetzlich ist, reducirend wirkt, und mit Phenylhydrazin ein Hydrazon vom Smp. 186 bis 188° liefert; die Analyse dieser Verbindung stimmt nicht sonderlich zur Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ des Zuckers.

2. Honig-Biose. Diese, von anderen Autoren als eine Art Honigdextrin angesehene Substanz, ist nach RAUMER (F. 41, 333) eine weisse, ziemlich stark rechtsdrehende, schwach reducirende



Masse, und wird, im Gegensatze zu anderen ähnlichen Dextrinen, durch Barytwasser oder Bleiacetat und Methylalkohol nicht gefällt (BECKMANN, Chz. 25, 788). Nach den genannten Forschern, sowie nach HILGER (Chz. 25, 788) wird sie von Hefen, namentlich von Presshefen, mit Leichtigkeit erst hydrolysirt und dann vergohren; nach LINDNER aber handelt es sich vielleicht nicht um Vergährung, sondern um blosse Assimilation (Chz. 25, 788).

HAENLE und SCHOLZ sind der Meinung, dass im Honig nur Dextrine vorkommen, die aber Gemische theilweise vergährbarer und theilweise durch Baryt fällbarer Substanzen sind (Chz. 28, R. 5).

3. Parasaccharose. Diese Zuckerart entsteht angeblich, wie bereits oben erwähnt, bei der, durch eine nicht näher bekannte Torulacee veranlassten sogenannten weinigen Gährung einer mit Ammoniumphosphat versetzten Rohrzuckerlösung (JODIN, C. r. 53, 1252); sie bildet kleine Krystalle der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, die sich bei 100° zersetzen, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, zeigt Rechtsdrehung $\alpha_j = +108^0$, die mit steigender Temperatur etwas wächst, und reducirt etwa halb so stark wie Traubenzucker. Heisse verdünnte Salzsäure (nicht aber Schwefelsäure) invertirt sie, wobei die Drehung ab-, das Reductionsvermögen zunimmt; bei längerem Erwärmen erfolgt unter Bräunung Zersetzung.

4. Pharbitose. Dieser Zucker soll, theils in freiem Zustande, theils als Glykosid, im alkoholischen Auszuge entfetteter Samen von Pharbitis Nil enthalten sein; er hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ und die Drehung $\alpha_D = +109{,}53^0$ (KROMER, A. ph. 234, 459).

5. Pseudo-Strophanto-Biose. Nach FEIST (B. 33, 2063 und 2069) entsteht diese Zuckerart bei der Hydrolyse des in Strophantus hispidus vorkommenden Glykosides Pseudo-Strophantin:

$$\underset{\psi\text{-Strophantin}}{C_{40}H_{60}O_{16}} + H_2O = \underset{\psi\text{-Strophantidin}}{C_{27}H_{37}O_6 . CH_3} + \underset{\psi\text{-Strophantobiose.}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

6. Racefolio-Biose. Ein Oxydationsproduct dieser Biose will BOETTINGER (Chz. 25, 24) aus Weinblättern abgeschieden haben, indem er deren alkoholischen Extract mit geschlämmtem Bleioxyde behandelte, und die ausgefällte Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff zerlegte. Die Substanz hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{12}$, wird durch Kaliumpermanganat zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt, ergiebt mit Hefe Kohlensäure und

noch eine andere Säure, aber keinen Alkohol, liefert gelbliche, amorphe, in Alkohol lösliche Acetate und Benzoate, nimmt zwei Atome Kalium auf (nach Art eines Laktones?), und wirkt schwach reducirend.

7. Reverto-Biose. Wie schon oben, bei Besprechung der biologischen Synthese der Maltose und Isomaltose erwähnt wurde, glaubt HILL (Pr. S. 19, 99; N. 83, 578) endgültig festgestellt zu haben, dass, bei der Einwirkung der Malto-Glykasen der Hefen und der Taka-Diastase auf concentrirte Glykoselösungen (60 Proc.), neben einem, anscheinend mit Maltose identischen Zucker, eine überwiegende Menge einer anderen Biose, der Revertobiose, entstehe.

Vergährt man die Maltose mittelst geeigneter Hefen, concentrirt das Filtrat, und löst die verbleibende glasige Masse in Alkohol, so erhält man die Revertobiose in krystallinischen Krusten von grosser Hygroskopicität; sie zeigt etwa $\alpha_D = +91{,}5^0$, und ihr Reductionsvermögen beträgt 47,5 Proc. von dem der Maltose.

Das Phenyl-Osazon krystallisirt aus Essigester in gelben Nadeln vom Smp. 173 bis 174°, und ist optisch-inactiv.

8. Biosen aus Traubenzucker. Bei langsamer Gährung von Traubensaft geht nach BOETTINGER (Chz. 23, 40) ein Theil der Glykose zunächst in eine Biose über, die erst nach der Inversion reducirt, und im Verlaufe der Gährung nur allmählich wieder hydrolysirt wird.

Biosen noch nicht näher untersuchter Art scheinen FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 3144) bei der Einwirkung von Acetochlorglykose auf Glykose erhalten zu haben, sowie bei andauernder Einwirkung von Kefir-Laktoglykase auf Traubenzucker.

9. Biosen aus Eiweissstoffen. Auf das angebliche Vorhandensein noch nicht näher untersuchter Biosen, vermuthlich in amidirtem oder auch diamidirtem Zustande, in verschiedenen Eiweissstoffen, Mucinen, u. s. f. ist schon weiter oben hingewiesen worden. Zu den, durch Hydrolyse mittelst Säuren oder peptische Verdauung abgespaltenen, bisher aber noch ungenügend charakterisirten Substanzen gehören u. a.: a) das Albamin $C_{12}H_{24}N_2O_9$ aus Eiereiweiss von FRÄNKEL (M. 19, 747); b) der isomere Körper $C_{12}H_{24}N_2O_9$ aus Serumeiweiss von LANGSTEIN (M. 24, 445); er wird durch Alkohol in Gestalt weisser, sehr hygroskopischer, an der Luft zu einem braunen Syrup zerfliessender Flocken gefällt, liefert ein krystallisirtes (nicht mit dem des d-Glykosamines identisches) Benzoat und mit ammoniakalischem Bleiessig eine unlösliche Bleiverbindung, wirkt schwach reducirend, zeigt keine Pen-

tosen-Farbreaction, reagirt aber mit α-Naphtol, und ergiebt bei der Hydrolyse mit starker Salzsäure eine Hexose, die möglicher Weise d-Glykose ist oder solche enthält; c) der anscheinend ebenfalls isomere Stoff, der nach SEEGEN (Chz. 27, 529; C. 1904, 195) aus einem im Leberdecocte enthaltenen Eiweisskörper gewinnbar ist, durch Alkohol gefällt wird, und bei weiterer Hydrolyse d-Glykose ergiebt.

Auf die Stoffe von der Zusammensetzung $C_{12}H_{23}O_{10}N$ einer einfach-amidirten Biose, die aus Galaktosimin, Mannosimin, u. s. f. gewonnen werden können, sei an dieser Stelle gleichfalls noch einmal hingewiesen.

IV. Derivate der Heptosen.

A. Die Galaktosido-Glykoheptose.

Ein Zucker $C_{13}H_{24}O_{12}$, der als Galaktosido-Glykoheptose zu bezeichnen ist, entsteht, wie bereits oben erwähnt, bei der Reduction des Laktones der Milchzuckercarbonsäure mit Natriumamalgam; bei der Inversion zerfällt er in d-Galaktose und d-Glykoheptose, $C_{13}H_{24}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_7$ (FISCHER, B. 23, 937; REINBRECHT, A. 272, 197).

B. Die Glykosido-Glykoheptose.

Einen dem vorerwähnten isomeren Zucker, dessen Hydrolyse zur d-Glykose und d-Glykoheptose führt, liefert nach den nämlichen Autoren die Reduction des Laktones der Maltosecarbonsäure; bisher ist er nicht näher untersucht.

V. (Anhang.)

Den Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ verwandte und isomere Körper.

A. Die Lupeose.

Die Lupeose, eine früher für ein Galaktan gehaltene Substanz, wurde schon von BEYER (L. V. 9, 177; 14, 164) und von EICHHORN (L. V. 9, 275) in den Lupinensamen bemerkt, jedoch erst von SCHULZE und STEIGER (B. 19, 827 und 20, 290; H. 11, 372; L. V. 34, 408; 36, 391; 39, 269; 41, 207), SCHULZE und WINTERSTEIN (B. 25, 2213), CAMPANI und GRIMALDI (C. 88, 1550), sowie MERLIS (L. V. 48, 419) rein dargestellt und näher untersucht.

Als Reservestoff, der bei der Keimung binnen wenigen Tagen völlig verbraucht wird, findet sich die Lupeose hauptsächlich in den Samen von Lupinus luteus und angustifolius, zugleich mit grösseren Mengen Paragalaktan; die ungeschälten Samen enthalten 7 bezw. 11 Proc. der beiden Körper, die Samenschalen 5 bezw. 17 Proc., und die entschälten Samen 6 bis 10 bezw. 8 bis 10 Proc. Zur Darstellung der Lupeose zieht man die zerkleinerten Samen mit Alkohol von 80 Proc. aus, reinigt den Extract durch successives Behandeln mit Gerbsäure, Bleizucker, und Phosphorwolframsäure von fremden Stoffen, und fällt schliesslich mit absolutem Alkohol; die weitere Reinigung geschieht ebenso wie die der Stachyose (s. diese), führte aber bisher zu keinem krystallisirten Producte.

Die reine Lupeose ist ein weisses, amorphes, zerfliessliches, hygroskopisches Pulver, das aus an einander gehäuften mikroskopischen Kügelchen besteht, und im Wasserstoffstrome vorsichtig bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $(C_{12}H_{22}O_{11})_2$ oder $(C_{12}H_{22}O_{11})_3$ besitzt (SCHULZE, Chz. 26, 7); trocknet man

jedoch bei 110°, so wird bereits unter beginnender Zersetzung Wasser abgegeben, und es hinterbleibt ein Körper $C_{12}H_{20}O_{10}$ (?). Die Lupeose löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und in Aether, und zeigt Rechtsdrehung (bei 100° getrocknet, für $c = 5$, $\alpha_D^{22} = +138°$; bei 110° getrocknet, für $c = 10$, $\alpha_D = +148{,}75°$). Durch Alkalien und Fehling'sche Lösung wird sie nicht verändert, durch Natrium-, Ammonium-, und Magnesium-Sulfat, oder Natriumphosphat nicht gefällt (wie andere Colloide nach Pohl, H. 14, 154), durch überschüssige kochende Strontianverbindung abgeschieden. Mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure, und beim Kochen mit verdünnten Säuren erhält man etwa 50 Proc. Galaktose und 50 Proc. eines Gemisches von Fruktose mit einem rechtsdrehenden Zucker, der weder Traubenzucker, noch Mannose, noch eine Pentose ist; die maximale Inversion tritt nach Winterstein (L. V. 41, 375) bei einstündigem Erhitzen mit zweiprocentiger Salzsäure ein, und liefert 78,63 Proc. der theoretischen Mengen Monosen, während bei anderthalbstündigem Kochen, in Folge fortschreitender Zersetzung, ein viel geringerer Procentsatz erhalten wird. — Diastase wirkt nicht hydrolysirend.

Von den Verbindungen der Lupeose ist, ausser der oben erwähnten Strontiumverbindung, noch ein Acetat (Hexacetat?) bekannt; es ist eine weisse amorphe Masse vom Smp. 101°, und löst sich in einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure leicht, in Aether und Chloroform sehr leicht.

B. Die Arabinsäure (Metapektinsäure).

1. Vorkommen und Entstehung; Darstellung.

Vorkommen und Entstehung. Die Arabinsäure bildet, an Kalium, Calcium, und Magnesium gebunden, den Hauptbestandtheil des, aus der Rinde verschiedener Akazienarten ausfliessenden sogenannten arabischen Gummis, sowie des Gummis der Kirsch-, Pflaumen-, indischen Mandel-, und vielleicht auch anderer Obstbäume (Braconnot, A. ch. II, 28, 173; Frémy, A. ch. III, 24, 5; Hoffmeister, Bot. 16, 239); dieser Gummi ist als ein Ausscheidungsproduct zu betrachten, und entsteht nach Höhnel (Bot. 6, 156) in der Regel durch Umwandlung der Kohlenhydrate des Zellinhaltes (nicht der Zellmembran); das 1883 von Beyerinck beobachtete, und von Wiesner (M. 6, 592) näher studirte soge-

nannte Gummiferment kommt jedoch hierbei nicht in Betracht, und ist überhaupt nicht stets mit der Absonderung des Gummis ursächlich verknüpft (REINITZER, H. 14, 452). Aus Arabinsäure bestehen, nach SANDERSLEBEN, auch bis etwa zur Hälfte manche Sorten Traganthgummi; in diesen, wie auch in den vorher erwähnten Gummiarten, ist ein Theil der Arabinsäure (zumeist an Basen gebunden), in löslicher Form vorhanden, ein anderer Theil aber in unlöslicher, die als Metarabin, Cerasin, Traganthin, u. s. f., bezeichnet wird; letztere geht u. a. auch unter dem Einflusse gewisser Enzyme in die lösliche Form über (GARROS, Bl. III, 7, 625), doch verhalten sich hierbei nicht alle Gummiarten gleich; es löst z. B. das im Kirschgummi vorkommende Enzym zwar die unlösliche Arabinsäure des Kirsch- und Pflaumen-Gummis auf, nicht aber die des arabischen.

Mit der Arabinsäure identisch ist, wie SCHEIBLER nachwies (B. 1, 58 und 108; 6, 612; Z. 23, 288), die aus dem Rübenmarke durch Einwirkung der Alkalien entstehende Metapektinsäure. So weit sich aus den, von FRÉMY (J. pr. I, 45, 855; A. 67, 290) und einigen anderen Forschern ausgeführten Arbeiten über die Pektinstoffe ersehen lässt, scheinen auch die Rüben ursprünglich die sogenannte Pektose zu enthalten, und zwar, nach SCHEIBLER, in der Regel in unlöslichem, ausnahmsweise aber auch in löslichem Zustande; die Pektose unverändert zu isoliren, ist nach BÉCHAMP (Bl. III, 7, 586) so gut wie unmöglich, da sie nicht nur durch alle Chemikalien, sondern auch schon durch heisses Wasser verändert, und theilweise hydrolysirt wird; ebenso wenig gelingt es, sie von den Aschenbestandtheilen zu trennen, die mit ihr chemisch verbunden, und daher durch blosse Dialyse nicht entfernbar sind (STÜDE, A. 131, 244).

Die als Pektose bezeichnete, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz des Rübenmarkes, geht theilweise schon bei kurzem Kochen mit Wasser in Lösung, wie FRÉMY, DUBRUNFAUT, SCHEIBLER (N. Z. 3, 341), BATTUT (S. ind. 32, 285), WEISBERG (S. B. 17, 109; N. Z. 21, 325), u. A. beobachteten. Kocht man aber mit Wasser oder Alkohol völlig extrahirte Rübenschnitte 24 bis 30 Stunden mit Wasser, oder vier Stunden mit verdünnter Oxalsäure (der Menge der vorhandenen Basen entsprechend), so gelingt es, wie WOHL und VAN NIESSEN fanden (Z. 39, 655 und 924), ihnen 33 bezw. 45 Proc. der Mark-Trockensubstanz zu entziehen; beim Kochen mit Wasser scheint wesentlich Pektin und Parapektin neben etwas Metapektinsäure zu entstehen, beim

Kochen mit Säure aber auch Metapektin- und Parapektinsäure (Frémy, a. a. O.; Battut, a. a. O.).

Das Pektin, dem Frémy die starken Zweifeln unterliegende Formel $C_{32}H_{48}O_{32}$ zuschreibt, stellt, soweit man aus den bisherigen, noch sehr unzureichenden Untersuchungen schliessen kann, weder eine einheitliche Substanz dar, noch ist es überhaupt in reinem Zustande bekannt, um so mehr, als fast alle Forscher zu seiner Abscheidung heisses Wasser, verdünnte Säure, oder Säuren und Alkohol anwandten, also Mittel, die laut Béchamp's oben angeführten Beobachtungen seine Gewinnung in unverändertem Zustande zweifelhaft, wenn nicht unmöglich erscheinen lassen. Nach Frémy ist das Pektin eine weisse, amorphe, gelatinöse Masse, deren wässerige Lösung neutral reagirt, den elektrischen Strom nicht leitet (Battut, Z. 46, 653), und optisch-inactiv ist, wie dies auch Herzfeld an der aus den Schalen reifer Orangen isolirten Substanz bestätigte (Z. 41, 667; Z. B. 19, 378). Battut (S. ind. 32, 285), Chevron und Droixhe (S. B. 22, 491; S. ind. 42, 121), und Andrlik (Z. B. 19, 323) erklärten zwar das Pektin für drei bis vier Mal stärker rechtsdrehend als Rohrzucker, doch ist die Natur ihrer Präparate, in Folge der Benutzung verdünnter Säuren zur Abscheidung und Isolirung, eine durchaus fragwürdige; das Nämliche gilt für die Pektine aus Enzian, Rosen, Hagebutten, Quitten, und Stachelbeeren, für die Bourquelot (Bl. B. 13, 261) sowie Bourquelot und Hérissey (J. ph. VI, 7, 743) die Drehungen $\alpha_D = +82{,}3$, 127,0, 165,1, 188,0, und 194,1° fanden.

In Alkohol ist das Pektin unlöslich, und wird daher durch Alkoholzusatz aus seiner wässerigen Lösung gefällt. Diese wirkt nach Frémy und nach Bourquelot nicht reducirend, und wird nicht durch Bleizucker oder Natriumsulfat, wohl aber durch wässerigen und alkoholischen Bleiessig, durch Eisenchlorid, die Hydrate der Erdalkalien, und die Sulfate des Ammoniums und Magnesiums gefällt, wobei Coagulation zu weissen, unlöslichen, nach Battut (S. ind. 32, 285) durch Kohlensäure nicht zersetzlichen Verbindungen eintritt (Frémy, a. a. O.; Javillier, J. ph. VI, 9, 163; Bourquelot und Hérissey, J. ph. VI, 9, 281).

Die Coagulation des Pektins erfolgt auch bei der Einwirkung eines sehr häufig in seiner Begleitung vorkommenden Enzymes, der Pektase, die Frémy für unlöslich erklärte, was sie aber nach Bourquelot (C. r. 128, 1241) sowie Bertrand und Mallèvre (C. r. 120, 110) nicht ist; viel Pektase (0,5 bis 0,8 Proc.) ist nach letzteren Forschern, sowie nach Otto und Kinzel (L. V. 59, 217),

namentlich in den Blättern der Klee- und Luzerne-Arten, und nach BOURQUELOT in jungen, stark wachsenden Mohrrüben enthalten, und bildet, durch Alkohol gefällt, eine weisse, in Wasser sehr lösliche, physiologisch völlig indifferente Masse, deren frisch dargestellte zweiprocentige Lösung pektinhaltige Zellsäfte verschiedener Herkunft binnen einer Minute bis 48 Stunden zum Gelatiniren bringt (C. r. 121, 726). BERTRAND und MALLÈVRE (a. a. O.) sowie BOURQELOT und HÉRISSEY (J. ph. VI, 7, 473) wollten beobachtet haben, dass die Pektase schon durch Spuren freier Säuren in ihrer Wirksamkeit behindert wird, und diese daher ausschliesslich in Gegenwart kleiner Mengen Erdalkalien entfaltet; nach DUCLAUX, CARLES (J. ph. VI, 11, 463), und GOYAUD (C. r. 135, 537) ist dies aber keineswegs der Fall, die Umsetzung erfolgt auch in neutraler oder saurer Lösung, und die Erdalkalien machen sie nur leichter sichtbar, indem unlösliche Salze entstehen, die man übrigens nach BEHRENS (C. 98 b, 1027) durch gewisse Enzyme, die z. B. in Penicillium glaucum und luteum, Botrytis cinerea, und Oïdium fructigenum enthalten sind, selbst wieder zu hydrolysiren vermag. Bemerkenswerther Weise soll die coagulirende Wirkung der Pektase durch die Gegenwart eines anderen, z. B. in der gekeimten Gerste auftretenden, aber auch sonst sehr verbreiteten, sämmtliche Pektinstoffe mehr oder weniger leicht hydrolysirenden Enzymes, der Pektinase, völlig aufgehoben werden (BOURQUELOT und HÉRISSEY, J. ph. VI, 9, 281).

Verdünnte Säuren hydrolysiren bei längerem Kochen das Pektin, und ergeben z. B. aus dem der Rübe wechselnde Mengen Arabinose und Galaktose (WOHL und VAN NIESSEN, a. a. O.; BAUER, L. V. 41, 477); in Uebereinstimmung hiermit stehen die beträchtlichen Mengen von Schleimsäure (11 bis 13 Proc.), die man bei der Oxydation des trockenen zuckerfreien Rübenmarkes erhält (HERZFELD, Z. 39, 561; LIPPMANN, Z. 39, 643). Die Pektine aus Enzian, Rosen, Quitten, Hagebutten, und Stachelbeeren liefern nach JAVILLIER (a. a. O.) ebenfalls Arabinose und Galaktose; aus Apfelsinen-Pektin hingegen erhält man nach BAUER (C. 1901, 196) d-Glykose, Galaktose, und l-Xylose, und aus den von TROMP DE HAAS und TOLLENS untersuchten Pektinen der Kirschen, Aepfel, Johannisbeeren, Reineclauden, Rhabarberstengel, und Mohrrüben anscheinend auch noch andere Pentosen und Hexosen, die aber bisher nicht krystallisirt abgeschieden werden konnten (A. 286, 292; Z. 45, 521). Nach letzterem Forscher ist zu vermuthen, dass die Pektine ursprünglich neutrale Laktone oder Ester den Gly-

kosidosäuren nahestehender, kohlenhydratartiger Substanzen sind, die in Berührung mit Alkalien leicht die Salze der betreffenden Säuren ergeben; CROSS dagegen (B. 28, 2609) hält sie eher für lösliche, unbeständige Uebergangsformen der Hemi-, Oxy- und Ligno-Cellulosen; beide Ansichten lassen es erklärlich erscheinen, dass, je nach der Zahl und Beschaffenheit der gebundenen Kohlenhydrat-Gruppen, auch die Natur der Pektine eine sehr mannigfache sein kann, und dass daher die Hydrolyse verschiedene Zuckerarten in wechselnder Menge ergeben muss. Im Einklange mit dieser Anschauungsweise steht auch die Einwirkung der oben erwähnten und mancher anderer Enzyme; so z. B. verändern Emulsin und Ptyalin die Pektine nicht, die Enzyme der Gerste und des Malzes wirken auf einige, die Enzyme von Aspergillus niger, Penicillium glaucum und luteum, Rhizopus nigricans und Monilia fructigena auf viele Arten, aber nicht auf alle, z. B. erstere nicht auf die Pektine aus Enzian, Quitten, und Stachelbeeren (BOURQUELOT und HÉRISSEY, J. ph. VI, 8, 145 und C. r. 127, 191; BEHRENS, a. a. O.; JAVILLIER, J. ph. VI, 9, 513).

Kochende Alkalien oder Erdalkalien erzeugen aus dem Pektin als Endproduct Metapektin- oder Arabinsäure (s. unten).

Parapektin bildet sich nach FRÉMY, BATTUT, MANGIN (C. 94b, 469), und HERZFELD (Z. 41, 667; Z. B. 19, 378) bei andauerndem Kochen der Pektose oder des Pektins mit Wasser; aus dem heissen, wässerigen Extracte des Rübenmarkes durch Bleiessig gefällt, aus dem Bleisalze mittelst verdünnter Oxalsäure frei gemacht, durch absoluten Alkohol wiederholt gefällt und entwässert, und schliesslich bei 70 bis 80° getrocknet, ist es eine glasglänzende. blätterige Masse von schwach saurer Reaction, quillt mit Wasser auf, löst sich in Alkalien und Ammoniak, und zeigt Rechtsdrehung. Die Oxydation ergiebt 30 Proc. Schleimsäure, die Destillation mit Salzsäure bis 14,2 Proc. Furol, es sind also offenbar auch hier Galaktose- und Arabinose-liefernde Gruppen zugegen; nach HERZFELD scheint sich die Furol-gebende Substanz isoliren oder wenigstens concentriren zu lassen, wenn man eine ammoniakalische Parapektinlösung mit Chlorcalcium fällt, da das Calciumsalz bis 40 Proc. seines organischen Bestandtheiles an Furol liefert. Vielleicht steht die Arabinose-liefernde Substanz dem Arabane ULLIK's (Ö. 23, 268) nahe, — dessen neutrale Reaction seine Identificirung mit Arabinsäure (SCHEIBLER, N. Z. 33, 20) keinesfalls gestattet —, die Galaktose-liefernde Substanz aber dem γ-Galaktane LIPPMANN's (B. 20, 1001; Z. 37, 468).

Erwärmt man Pektose, Pektin, oder Parapektin mit sehr verdünnten Säuren, so erhält man nach FRÉMY (a. a. O.) zunächst Metapektin, eine weisse, in Alkohol unlösliche, schwach saure, durch Chlorbaryum fällbare Masse; verdünnte kalte Alkalien, auf die nämlichen Substanzen einwirkend, erzeugen in erster Linie Pektosinsäure, $C_{32}H_{46}O_{31}$ (?), die jedoch auch durch Pektase direct aus Pektin gebildet werden soll; heisse Alkalien hingegen ergeben Pektinsäure, und weiterhin Parapektinsäure und Metapektinsäure.

Pektinsäure, nach FRÉMY $C_{32}H_{44}O_{30}$ (?), entsteht nach ULLIK (Ö. 21, 546; 23, 268) am reichlichsten bei zwei- bis dreistündigem Kochen von Pektose oder Pektin mit kleinen Mengen verdünnter Alkalien. FRÉMY glaubt, dass auch sie aus der Pektose durch ein Enzym abgespalten werden könne, während nach BERTRAND und MALLÈVRE (a. a. O.) diese Reaction ebenfalls nur bei Anwesenheit von Erdalkalien stattfinden, und pektinsaure Salze, nicht aber freie Pektinsäure liefern soll. Pektinsäure ist eine weisse, amorphe, gallertige, nicht dialysirbare Masse, löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, leicht aber in Alkalien, Ammoniak, und deren Neutralsalzen, zeigt nach ULLIK ein hohes Drehungsvermögen (etwa $\alpha_D = +186$ bis $+300^0$), und bildet leicht lösliche, gut dialysirbare Alkalisalze, während alle übrigen Salze unlöslich und gelatinös sind. Aus pektinsaurem Calcium soll nach FRIBES und WINOGRADSKY (C. r. 121, 742) der grösste Theil der Intercellular-Substanz von Flachs und Hanf bestehen; bei der sogen. Flachsröste wird es durch einen specifischen, rein anaëroben Bacillus allmählich hydrolysirt, was aber, wenngleich schwieriger, auch die oben angeführten Schimmelpilze von BEHRENS vermögen. Bei der Oxydation der Pektinsäure und ihrer Salze mit Salpetersäure erhielt schon REGNAULT (J. pr. I, 14, 270) Schleimsäure; auch ULLIK (a. a. O.) konnte bis 80 Proc. von dieser abscheiden, bemerkte jedoch, dass sich hierbei Pektinsäuren verschiedenen Ursprunges und verschiedener Darstellung ganz abweichend verhalten: während einige den erwähnten hohen Procentsatz Schleimsäure liefern, geben andere nur wenig, und noch andere gar keine Schleimsäure, und zwar sind die ersteren die am stärksten rechtsdrehenden (bis $\alpha_D = +300^0$), und werden bei der Hydrolyse vorwiegend in Galaktose übergeführt, während die letzteren fast nur, oder nur Arabinose entstehen lassen.

Lässt man auf Pektose, Pektin, Parapektin, und Pektinsäure heisse Alkalien im Ueberschusse einwirken, so bilden sich Para-

und Metapektinsäure. Die Parapektinsäure, nach FRÉMY $C_{24}H_{34}O_{23}$ (?), ist weiss, amorph, schwach sauer, löslich in Wasser, zeigt, wie BATTUT angiebt, starke Rechtsdrehung, wirkt reducirend, wird durch Chlorbaryum gefällt, und giebt bei der Oxydation bis 33 Proc. Schleimsäure (HERZFELD, Z. 40, 688). Vermuthlich ist sie mit der von ULLIK (a. a. O.) beschriebenen, direct aus Rübenmark erhaltenen Säure identisch, die dieser stark reducirend und rechtsdrehend ($\alpha_D = +69,8^0$) befand; doch sollen auch hier, je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmateriales, und je nach der Energie der Alkali-Einwirkung, Säuren von weit geringerer Rotation, ja auch linksdrehende (bis $\alpha_D = -29,1^0$ herab) entstehen.

Die Metapektinsäure oder Arabinsäure, das Endglied der Umwandlung der ganzen Reihe der Pektinstoffe durch Alkalien, zeigt ebenfalls ähnliche Schwankungen im Drehungsvermögen, in der Menge und Art der bei der Hydrolyse entstehenden Zuckerarten, und im Verhalten bei der Oxydation mit Salpetersäure (s. unten); offenbar sind auch in ihr noch verschiedene Mengen jener Galaktose- und Arabinose-liefernden Gruppen vorhanden, die nach WOHL und VAN NIESSEN (Z. 39, 655 und 924), sowie nach HERZFELD (Z. 41, 667), schon in der Pektose und im Pektin anzunehmen sind, und deren Combination nach mannigfaltigen Verhältnissen eine Erklärung für die wechselnden Eigenschaften der Pektinderivate zu bieten vermag. So z. B. scheint, nach HERZFELD, unter sonst gleichen Umständen eine desto stärker linksdrehende Arabinsäure erhalten zu werden, je mehr Arabinose-liefernde Gruppen im Pektin vorhanden sind; ULLIK (Ö. 23, 272) beobachtete ebenfalls einen ähnlichen Einfluss der Galaktose- und Arabinose-liefernden Gruppen des Pektins, und vermochte auch deren Vorhandensein in unzweideutiger Art nachzuweisen: Lässt man nämlich entzuckertes Rübenmark einige Tage mit einprocentiger Salzsäure stehen, presst ab, concentrirt das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur, fällt mit Alkohol, löst die gallertige Masse in Wasser, und digerirt eine Stunde mit einprocentiger Salzsäure bei 60°, so giebt das Filtrat, fractionirt mit Alkohol gefällt, zweierlei Niederschläge; der erste ist, nach wiederholtem Lösen in Wasser, und Fällen mit Alkohol, eine weisse, schwach saure, durch Chlorbaryum und Bleiessig fällbare Masse, die starke Rechtsdrehung zeigt ($\alpha_D = +167,4^0$), und bei der Oxydation 20 Proc. Schleimsäure liefert; der zweite ist, ebenso gereinigt, eine amorphe, weisse, saure Substanz, wird nicht durch Chlorbaryum, wohl aber durch Bleiessig nieder-

geschlagen, zeigt geringere Rechtsdrehung ($\alpha_D = +123{,}8^0$), liefert bei der Oxydation keine Schleimsäure, giebt aber mit Phloroglucin und Salzsäure eine intensive Reaction auf Pentosen oder Pentosane.

Darstellung. Zur Darstellung der Arabinsäure aus arabischem Gummi sind nach BÉCHAMP (Bl. III, 7, 586) fast alle älteren Methoden ungeeignet, weil sie sich der Alkalien oder der mineralischen Säuren bedienen, die bereits Veränderungen der ursprünglichen Substanz bedingen. Am besten ist es, den Gummi in etwa zwei Theilen Wasser zu lösen, den Gummischleim mit Essigsäure zu mischen, nach dem Filtriren mit Essigsäure auszuwaschen, wiederholt in Wasser zu lösen, und mit Alkohol zu fällen, mit Alkohol zu waschen, und schliesslich über Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen; auch die Dialyse in essigsaurer Lösung ist zur Reinigung der Substanz anwendbar.

Zur Darstellung von Arabinsäure aus Rüben wird Rübenbrei wiederholt abgepresst, und mehrere Stunden mit kaltem Alkohol von 85 Proc. macerirt; die neuerlich abgepresste Masse trägt man in siedendes Wasser ein, vertreibt die Reste des Alkohols durch Kochen, versetzt bis zur stark alkalischen Reaction mit Aetzkalk, und kocht längere Zeit auf dem Wasserbade, wodurch die Arabinsäure in Lösung geht. Man filtrirt, sättigt mit Kohlensäure, dampft ein, säuert das Filtrat mit Essigsäure oder Salzsäure an, fällt mit Alkohol, und reinigt das ausgeschiedene Rohproduct durch wiederholtes Lösen in Wasser, und Fällen mit Alkohol; bringt man die concentrirte wässerige Lösung in einen hohen schmalen Cylinder, setzt nur wenig Alkohol zu, und lässt mehrere Wochen stehen, so bildet sich ein Niederschlag, der fast alle Aschenbestandtheile enthält, und das Filtrat giebt dann sofort reine Arabinsäure (SCHEIBLER, Z. 23, 288). Nach VOTOČEK und SEBOR (Z. B. 24, 1) thut man besser, die kalkhaltige Lösung mit Oxalsäure, und deren Filtrat mit Alkohol zu fällen, den Niederschlag erst mit absolutem Alkohol, und sodann mit absolutem Aether zu verrühren, nach mehrstündigem Stehen abzusaugen, und im Vacuum zunächst nur über Chlorcalcium und erst zuletzt bei 100° zu trocknen; doch erhält man auch auf diese Weise keine wirklich reine und einheitliche Substanz.

Aus Melasse, die zuweilen grössere Mengen Arabinsäure enthält (BODENBENDER und PAULY, 27, 975; LIPPMANN, Ö. 18, 33), lässt sich diese nicht mit Vortheil abscheiden. Dass Arabinsäure

durch eine eigenthümliche Gährung, sowie durch Einwirkung von Kalk auf Rohrzucker und andere lösliche Kohlenhydrate des Rübensaftes darstellbar sei (BATTUT, S. ind. 32, 285; PELLET, S. ind. 32, 390), ist unbewiesen, und muss entschieden bezweifelt werden; das Nämliche gilt für die vermeintliche Darstellung aus der sog. Oxycellulose, da diese nach TOLLENS und FLINT (A. 272, 288) überhaupt in keinem Zusammenhange mit den Pektinstoffen steht, zudem auch nach TROMP DE HAAS und TOLLENS (A. 286, 292; Z. 45, 521) keine einheitliche Substanz ist, und bei der Hydrolyse keine Pentosen giebt.

2. Eigenschaften.

Nach NEUBAUER (A. 102, 105) und SCHEIBLER (a. a. O.) hat die reine Arabinsäure die Formel $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$, während O'SULLIVAN (N. 48, 301; 61, 23; 64, 271) ihr, hauptsächlich auf Grund gewisser Zersetzungsweisen (s. unten), eine weit verwickeltere Zusammensetzung, $C_{89}H_{142}O_{74}$ oder $C_{91}H_{142}O_{74}$, zuschreibt. Die nach RAOULT's Methode bestimmte Moleculargrösse ist nach GLADSTONE, und HIBBERT (N. 59, 277), sowie nach SABANEJEFF (Z. Ph. 9, 89) sehr hoch, annähernd 30000; doch weist ARMSTRONG (N. 60, 46) mit Recht auf die Unzuverlässigkeit solcher Messungen hin.

Die reine Arabinsäure ist nach FRÉMY, NEUBAUER, und SCHEIBLER (a. a. O.) feucht eine milchweisse, in Wasser leicht lösliche, trocken eine weisse, glasige, amorphe, in Wasser nur langsam aufquellende Masse, die (in Folge Laktonbildung?) fast neutral reagirt; die wässerige Lösung ist jedoch sauer, zersetzt Carbonate, und wird, wenn sie absolut rein, und von jeder mechanischen Verunreinigung frei ist, durch Alkohol nur dann gefällt, wenn man einige Tropfen Mineralsäure hinzusetzt. HERZFELD (Z. 667) gewann Arabinsäure durch Kochen von Pektin mit Kalk als feines, gelbliches, hygroskopisches, zerfliessliches Pulver, durch Kochen von Parapektinsäure mit Kalk aber als rein weisse, feste, pulverige Masse. Versetzt man die wässerige Lösung reinster Arabinsäure mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung, hebt diese durch Zugabe von etwas Wasser wieder auf, und lässt die Lösung über Aetzkalk verdunsten, so scheidet sich, entsprechend der Absorption des Wassers, die Säure als krystallinische Masse spiessiger mikroskopischer Nadeln aus (RÜMPLER, B. 33, 3475).

Erwärmt man Arabinsäure auf über 100°, so giebt sie 1 Mol. Wasser ab, und geht in das unlösliche Metarabin über, das die

Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ besitzen soll, in Wasser nur froschlaichartig aufquillt, und in concentrirter Schwefelsäure unlöslich ist (GARROS, Bl. III, 7, 625); Arabinsäuren verschiedener Herkunft verhalten sich jedoch hierbei in ziemlich abweichender Weise (BARFOED, J. pr. II, 11, 186). Nach FRÉMY entsteht Metarabin auch beim vorsichtigen Vermischen einer concentrirten Arabinsäurelösung mit concentrirter Schwefelsäure; erwärmt man es mit Alkalilauge oder Kalkwasser, und fällt die neutralisirte Lösung mit Alkohol, so erhält man stets wieder lösliche Arabinsäure zurück.

Das Drehungsvermögen reiner, mittelst Essigsäure abgeschiedener Arabinsäure beträgt nach BÉCHAMP (Bl. III, 7, 586; C. r. 51, 255) $\alpha_D = -35$ bis -36^0, nach O'SULLIVAN (a. a. O.) $\alpha_j = -25{,}5$ bis -27^0. Höhere Zahlen, $\alpha_D = -66$ bis -71^0, beobachteten VOTOČEK und SEBOR (a. a. O.), noch höhere, bis $\alpha_j = -98{,}5^0$, SCHEIBLER, doch fand dieser die Arabinsäure der Rüben zuweilen auch erheblich rechtsdrehend; GUICHARD (Bl. III, 9, 19) erklärt diese Unterschiede durch die wechselnde Menge, in der die Galaktose- und Arabinose-liefernden Gruppen vorhanden sind, und die ebenso auch die Rotation des ursprünglichen arabischen Gummis innerhalb weiter Grenzen variiren lässt; SCHEIBLER giebt für verschiedene Sorten 28,8 bis 30^0 Linksdrehung und 37,5 bis $46{,}1^0$ Rechtsdrehung an, GUICHARD 14,4 bis 64^0 Linksdrehung und 42,6 bis $84{,}3^0$ Rechtsdrehung. VOTOČEK und SEBOR beobachteten ebenfalls einen Zusammenhang der Grösse der Drehung mit der Menge der bei der Hydrolyse abgespaltenen Araban- und Galaktan-Gruppen; ihr Verhältniss wechselt von 3:1 bis 5:1, auch scheinen zuweilen noch Glykosan-, nicht aber Fruktosan- oder Mannit-Gruppen vorhanden zu sein.

Nach DEGENER (Z. 35, 135) werden die linksdrehenden Lösungen der Arabinsäure schon durch Zusatz kleiner Mengen Bleiessig stark rechtsdrehend; VOTOČEK und SEBOR erklären diese Angabe für ganz irrthümlich, da ausschliesslich eine geringe Zunahme der Linksdrehung eintrete (Z. B. 24, 14); auch nach KOYDL (Z. B. 21, 657) wird die Linksdrehung durch grössere Mengen Bleiessig erheblich, und durch Bleichlorid etwas verstärkt, während basisches Bleinitrat sie herabsetzt, und im Ueberschusse angewandt sogar schwache Rechtsdrehung hervorruft.

Die Verbrennungswärme der Arabinsäure beträgt nach STOHMANN (Z. Ph. 6, 334) bei constantem Volum 4004 cal. für 1 g und 1369,4 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 1369,4 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme ist 517,6 Cal.

Beim längeren Erwärmen von Arabinsäure in wässeriger Lösung auf 100° tritt Zersetzung ein, die Linksdrehung nimmt ab und geht schliesslich in Rechtsdrehung über, die Reaction wird erheblich stärker sauer, und es stellt sich beträchtliches Reductionsvermögen ein (Béchamp, Bl. III, 7, 586); unter den Zersetzungsproducten ist viel Furol vorhanden, das Schiff (B. 20, 451) auch beim Erhitzen der trockenen Arabinsäure beobachtete. Erwärmt man Arabinsäure mit Wasser auf 160°, so entsteht ein reducirender, aber nicht gährungsfähiger Zucker (Munk, H. 1, 357); bei der Kalischmelze erhält man Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, etwas Bernsteinsäure, und vielleicht auch etwas Protocatechusäure (Gottlieb, A. 52, 122; Hlasiwetz und Barth, A. 138, 76), bei der trockenen Destillation mit Kalk viel Aceton und geringe Mengen Furanderivate (Frémy, A. 15, 281).

Chlor giebt, nach Hlasiwetz und Barth (A. 122, 96), bei gemässigter Einwirkung d-Galaktonsäure, bei energischer Einwirkung Kohlensäure und Humusstoffe; Jod liefert Jodwasserstoff und Jodoform (Millon, C. r. 31, 828). Durch Oxydation mit Salpetersäure erhielten Guérin-Varry (A. 4, 255), Liebig (A. 113, 4), und Sickel (Z. 23, 591) Schleimsäure, Zuckersäure, Rechtsweinsäure, und Oxalsäure. Nach Maumené (Chz. 17, 134) soll die Salpetersäure zunächst ein Polymerisationsproduct ergeben, dessen weitere Oxydation zu Schleimsäure viel leichter und glatter erfolgt, als die der Arabinsäure selbst; Béchamp (Chz. 16, 1279) erhielt so 14 bis 38 Proc. Schleimsäure, und zwar frei von Oxalsäure, welche letztere nach Guichard (Bl. III, 9, 19) erst entsteht, wenn man die von der Schleimsäure abfiltrirte, noch linksdrehende Lösung, weiter mit Salpetersäure behandelt.

Beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Säuren, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, liefert die Arabinsäure etwas Lävulinsäure (Bente, B. 9, 1157), beim Destilliren mit starker Salzsäure viel Furol (Herzfeld, Z. 41, 667). Je nach der Menge der vorhandenen Arabinose- und Galaktose-liefernden Gruppen, wechseln natürlich auch die Mengen des Furols bezw. der Schleimsäure; aus der linksdrehenden Arabinsäure z. B., die Herzfeld aus Pektin darstellte, erhielt er 15,3 Proc. Furol und 11,5 Proc. Schleimsäure, aus der rechtsdrehenden Arabinsäure (aus Parapektinsäure gewonnen) aber 5,9 Proc. Furol und 41,7 Proc. Schleimsäure.

Bei der Hydrolyse der Arabinsäure mittelst verdünnter

Mineralsäuren erhielt SCHEIBLER als Hauptproduct Arabinose, während in den Mutterlaugen eine durch Bleiessig und alkoholisches Barythydrat fällbare Säure, und eine syrupöse gährungsfähige Zuckerart zurückblieb; nach einer Mittheilung LIPPMANN's (Z. 39, 660) war es SCHEIBLER zwar nicht entgangen, dass bei der Behandlung dieses syrupösen Zuckers mit Salpetersäure Schleimsäure entstehe, er unterliess es jedoch, ihn mit Galaktose zu identificiren, obwohl BERTHELOT schon 1860 einen von BIOT und PERSOZ durch Kochen arabischen Gummis mit Schwefelsäure erhaltenen Zucker, richtig als Galaktose erkannt hatte. Erst durch die Arbeiten von KILIANI (B. 13, 2304; 15, 34) und CLAËSSON (B. 14, 1270) wurde daher die Entstehung der Galaktose endgültig festgestellt, auch beobachteten diese bereits, dass Galaktose hauptsächlich aus jenen Arabinsäuren gebildet werde, die bei der Oxydation viel Schleimsäure ergeben. Andere als die genannten Zuckerarten wurden von den angeführten Forschern nicht vorgefunden; bemerkenswerth ist es, dass nach HERZFELD (Z. 41, 667) und GUICHARD (Bl. III, 19, 9) alle Arabinsäuren, sowohl die rechts- als die links-drehenden, Galaktose und Arabinose, jedoch in wechselnden Mengen ergeben, so dass nach der Hydrolyse stets Rechtsdrehung vorhanden ist, nach GUICHARD $\alpha_D = +51$ bis $+75^0$.

Nach O'SULLIVAN (a. a. O.) sind jedoch Arabinose und Galaktose nur die Endstufen eines sehr verwickelten, in seinen Einzelheiten noch bei weitem nicht klargelegten hydrolytischen Vorganges, der überdies bei verschiedenen Gummiarten nicht gleichmässig verläuft, sondern z. B. beim arabischen Gummi zu optisch inactiven, beim sog. Gedda-Gummi aber zu rechtsdrehenden Zwischenproducten führt ($\alpha_D = +37$ bis $+110^0$). Die Zusammensetzung der letzteren scheint $(C_{10}H_{16}O_8)_m \cdot (C_{12}H_{20}O_{10})_n \cdot C_{23}H_{32}O_{19}$ und $(C_{10}H_{16}O_8)_m \cdot (C_{12}H_{20}O_{10})_n \cdot C_{23}H_{30}O_{18}$ zu sein, wobei m zwischen 1 und 9, und n zwischen 2 und 4 variirt; sie sind schwache Säuren, und zerfallen weiterhin in Arabiose (Arabinon) $C_{10}H_{18}O_9$ (s. diese) bezw. Arabinose, und in einfachere Säuren $(C_{12}H_{20}O_{10})_m \cdot C_{23}H_{28}O_{17}$, bei denen m 3 bis 5 beträgt; diese sind schwach rechtsdrehend ($\alpha_D = +20$ bis 30^0), und liefern erst bei mehrstündiger weiterer Hydrolyse d-Galaktose und Geddinsäure, $C_{23}H_{38}O_{22}$, eine noch nicht näher untersuchte Substanz von hoher Rechtsdrehung ($\alpha_D = +171^0$). Aehnliche, aber linksdrehende Stoffe scheinen bei der Hydrolyse gewisser Traganth-arten zu entstehen (O'SULLIVAN, Chz. 25, 569), als deren Haupt-

product $11(C_{10}H_{16}O_8).3(C_{12}H_{20}O_{10}).C_{23}H_{36}O_{20}+H_2O$, eine Poly-araban-Trigalaktan-Geddinsäure vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -88^0$ auftreten soll, die weiterhin viel Arabinose und etwas Galaktose liefert. Angesichts der Unsicherheiten aller dieser Verhältnisse lässt es sich zur Zeit nicht entscheiden, in wie weit die Anschauungen von FISCHER und MEYER (B. 22, 1943), sowie von FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2483) berechtigt sind, denen zufolge die Arabinsäure eine der Lakto- und Maltobionsäure analog constituirte Glykosidosäure sein soll; VOTOČEK und SEBOR (a. a. O.) halten sie nicht für zutreffend, äussern aber keine bestimmte andere Ansicht.

Die Arabinsäure ist in verdünnter wässeriger Lösung der Milchsäure-Gährung fähig, und liefert hierbei fast nur Milchsäure, neben wenig Alkohol (BERTHELOT, A. ch. III, 50, 365); durch Bacillus amylobacter wird sie auch in Buttersäure-Gährung versetzt (PRAZMOVSKI und VAN TIEGHEM, B. 12, 2087), und durch einen ähnlichen aber specifisch verschiedenen Bacillus in Sumpfgas-Gährung (POPOFF und HOPPE-SEYLER, H. 10, 401; OMELIANSKI, C. r. 121, 653). Der Bacillus der Flachsröste vergährt sie, wie alle Pektinsubstanzen, in Gegenwart stickstoffhaltiger Nährlösung (WINOGRADSKY, C. r. 121, 742). Von höheren Pilzen vermag sie Monilia sitophila theilweise zu hydrolysiren, und dann auch zu vergähren (WENT, C. 1901 b, 650). Invertin, Diastase, Pankreatin, und Ptyalin verändern die Arabinsäure nicht, Pepsin soll sie jedoch zu hydrolysiren vermögen (FUDAKOWSKI, B. 11, 1069).

3. Die Verbindungen der Arabinsäure.

Arabinsäure-Dinitrat, $C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$, eigentlich Dinitro-Metarabin, erhält man beim Erwärmen von einem Theile arabischen Gummis mit drei Theilen rauchender Salpetersäure, als weisse, amorphe, in starkem Alkohol lösliche, rechtsdrehende, leicht verpuffende Masse (BÉCHAMP, C. r. 51, 265).

Arabinsäure-Tetranitrat, $C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$, entsteht beim Lösen von einem Theile arabischen Gummis in einem Gemische von fünf Theilen rauchender Salpetersäure und drei Theilen Schwefelsäure, und Fällen mit Wasser; sie ist weiss, amorph, rechtsdrehend und explosiv (BÉCHAMP, a. a. O.).

Arabinsäure-Tetracetat, $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$, bildet sich als amorphe, in Wasser unlösliche Masse, beim Erwärmen von

Arabinsäure mit zwei Theilen Essigsäureanhydrid auf 150° (SCHÜTZENBERGER und NAUDIN, Bl. 12, 200).

Arabinsäure-Hexacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$, entsteht beim Erhitzen von Arabinsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 180°, und giebt beim Verseifen mit Alkalien wieder unveränderte lösliche Arabinsäure zurück (SCHÜTZENBERGER und NAUDIN, a. a. O.). Nach VOTOČEK und SEBOR entsteht hierbei aber nicht wieder die ursprüngliche, und anscheinend überhaupt keine einheitliche Substanz, sondern ein vorwiegend Araban-Gruppen enthaltender Körper vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -110$ bis 123°.

Arabinsäure-Benzoat. Ein schwer verseifbares Benzoat, dessen Einheitlichkeit dahinsteht, erwähnen VOTOČEK und SEBOR (a. a. O.).

Verbindungen mit Basen. Durch Versetzen von Arabinsäurelösung mit Alkalien, Kochen, und Fällen mit Alkohol, erhält man nach NEUBAUER (A. 102, 105) die Salze $(C_{12}H_{22}O_{11})_3 . K_2O$ und $(C_{12}H_{22}O_{11})_3 . Na_2O$; sie sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, wirken, entgegen der freien Arabinsäure, deutlich reducirend (BATTUT, S. ind. 32, 285), und werden durch Neutralsalze, besonders durch Ammoniumsulfat, nicht gefällt (POHL, H. 14, 151). Nach VOTOČEK und SEBOR sollen sie mehr den Charakter von Alkoholaten als den von Salzen besitzen.

Mit den Erdalkalien entstehen auf die oben angegebene Weise verschiedene, nur ungenügend untersuchte Salze, z. B.

$$(C_{12}H_{20}O_{10})_2 . CaO,\ C_{12}H_{20}CaO_{11} + C_{12}H_{22}O_{11},\ (C_{12}H_{20}O_{10})_6 . CaO,\ (C_{12}H_{20}O_{10})_6 . BaO, \text{ u. s. f.}$$

(NEUBAUER, a. a. O.); die neutralen sind in Wasser löslich, die basischen unlöslich, und keines von ihnen wirkt reducirend (BATTUT, S. ind. 32, 285). Nach PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 16, R. 280) fällt jedoch das gelbliche, schwer lösliche Baryumsalz $C_{12}H_{18}Ba_2O_{11}$ aus alkalischer Kupferlösung einen blauen, beim Kochen unveränderlichen Niederschlag.

Beim Kochen mit Kupfercarbonat entsteht die Verbindung $C_{12}H_{20}CuO_{11} + C_{12}H_{22}O_{11}$ (STAEDELER, A. 111, 26); Eisenchlorid und Eisenoxydhydrat erzeugen gallertige, in Wasser und Alkohol ganz unlösliche Niederschläge (LANDWEHR, H. 8, 165; MASING, A. ph. III, 15, 216); ein Kalium und Chrom enthaltendes Salz bildet sich beim Belichten einer Mischung von arabinsaurem Kalium und Kaliumdichromat (EDER, J. pr. II, 19, 299), ein

Ruthenium enthaltendes beim Vermischen von Arabinsäure mit ammoniakalischem Ruthenium-Oxychlorid (MANGIN, C. r. 116, 653). Durch alkoholischen oder ammoniakalischen Bleiessig, nicht aber durch Bleizucker, wird Arabinsäure schon in der Kälte vollständig gefällt, und es entsteht das Salz $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot 2PbO$ (SCHEIBLER, a. a. O.; BATTUT, a. a. O.; GARROS, Bl. III, 7, 625); selbst in einer wässerigen Lösung von der Verdünnung 1:1000 tritt, besonders beim Erwärmen, mit Bleiessig noch deutliche Trübung ein.

Die dicken Gallerten, die beim Zusatze von Borax, Natriumsilicat, und anderen Salzen, zu Arabinsäurelösungen ausfallen, sind bisher nicht näher untersucht.

Eiweiss-Verbindungen. Arabinsäure fällt aus Eiweisslösung eine amorphe flockige Verbindung, die in einem Ueberschuss der Säure in der Kälte löslich ist, beim Erwärmen aber wieder coagulirt (GÜNSBERG, C. 63, 461); eine ähnliche Verbindung mit dem sogen. Pflanzenleim ist gleichfalls bekannt (GRAHAM, C. 62, 929). Durch heisses Kalkhydrat werden beide zersetzt (WACHTEL, Ö. 8, 856).

4. Nachweis und Bestimmung der Arabinsäure.

Sichere Methoden zur Erkennung der Arabinsäure sind nicht bekannt; nach IHL (Chz. 9, 231) färbt sie sich mit α-Naphtol in saurer Lösung roth, mit β-Naphtol lichtgelb, mit Resorcin gelbgrün bis dunkelgrün, mit Pyrogallol gelbroth, und mit Phloroglucin cochenilleroth, welche letztere Färbung auch beim Verdünnen mit Wasser beständig bleibt. Kobaltnitrat erzeugt nach PAPASOGLI eine dauernde schöne Blaufärbung (C. 98 b, 991).

Zur Bestimmung der Arabinsäure lässt sich weder die Oxydation zu Schleimsäure, noch die Destillation mit Salzsäure anwenden, da Arabinsäuren verschiedener Herkunft und Darstellung sehr wechselnde Mengen Schleimsäure und Furol liefern (s. oben); nach LANDWEHR (H. 8, 165) scheint die unlösliche Eisenverbindung zur Abscheidung der Arabinsäure brauchbar zu sein.

C. Das Pararabin.

Das Pararabin wurde von REICHARDT (Z. 25, 803; B. 8, 807) im Zellengewebe der Rübe und Möhre entdeckt, und soll bis 54 Proc. des Rübenmarkes betragen; jedenfalls steht es aber mit

den, bei Besprechung der Arabinsäure erwähnten Pektinstoffen in nahem Zusammenhange, ohne dass jedoch über dessen Art erwünschte Klarheit herrscht. Pararabin soll ferner, nach REICHARDT (a. a. O.), sowie nach GREENISH (C. 81, 649), ein wesentlicher Bestandtheil der Agar-Agar genannten Pflanzengallerte, sowie ähnlicher aus dem Thallus anderer Algen, und aus einigen Fucus-Arten (z. B. dem sog. Ceylonmoose) gewonnener Gallerten sein; 2 bis 3 Proc. Pararabin finden sich auch im nordamerikanischen Yamp, d. i. die Wurzel von Carum Gairdneri (TRIMBLE, Chz. 15, R. 344), und 0,5 bis 0,7 Proc. in den Samen der ostindischen Randia dumetorum (VOGTHERR, A. ph. 232, 489).

Dargestellt wird das Pararabin nach REICHARDT, indem man abgepressten Rübenbrei mit Wasser und mit Alkohol völlig auswäscht, sodann mit einprocentiger Salzsäure digerirt, und schliesslich die saure Lösung mit starkem Alkohol fällt.

Das reine Pararabin, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist ein weisses, zerreibliches Pulver, das in Wasser gallertartig aufquillt, sich in verdünnten Mineralsäuren löst und aus dieser Lösung durch Alkohol und Alkalien gefällt wird, und keine sauren Eigenschaften besitzt; bei längerer Berührung mit Alkalien, namentlich mit heissen, löst sich das Pararabin langsam auf, und geht vollständig in Arabinsäure über. Bei der Kalischmelze entstehen Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, und eine aromatische Säure.

Die Oxydation mit Salpetersäure giebt Oxalsäure, Weinsäure, Zuckersäure, und Schleimsäure, so dass jedenfalls Galaktose-bildende Gruppen vorhanden sein müssen; REICHARDT erhielt auffälligerweise bei der Hydrolyse des Pararabins mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker (wenigstens keine Arabinose), nach BAUER (J. pr. II, 30, 375; N. Z. 14, 154) liefert aber das Pararabin aus Agar-Agar Galaktose, und nach GREENISH das Pararabin des Ceylonmooses Galaktose und auch d-Glykose.

Mit Baryt und Blei ergiebt das Pararabin die unlöslichen Verbindungen $(C_{12}H_{20}BaO_{11})_2 + 3\,H_2O$ und $(C_{12}H_{21}O_{11})_2 . Pb$.

D. Die Hydrocellulose.

Die Hydrocellulose bildet sich nach GIRARD (C. r. 88, 1322) bei längerer Berührung von Cellulose mit concentrirter Schwefelsäure (45 bis 50° Bé.), Salzsäure (21° Bé.), oder Salpetersäure (43° Bé.), bei der Einwirkung feuchter Dämpfe von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Fluorwasserstoff, Sal-

petersäure, und Schwefelsäure, sowie beim anhaltenden Erwärmen der mit obigen Säuren imprägnirten Cellulose auf 100°. Salpetersäure, die zugleich stets auch Nitroverbindungen erzeugt, wirkt nach GUICHARD (Bl. III, 7, 554) weniger energisch als Schwefelsäure, und Fluorwasserstoff nach JEANMAIRE (Chz. 16, 616 und 759) weniger energisch als Chlorwasserstoff; noch schwächer erweist sich die Phosphorsäure, und die Oxalsäure reagirt erst bei 100° unter Druck, die Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure, und Ameisensäure bei 110° unter Druck. Mittelst verdünnter (selbst dreiprocentiger) Salzsäure oder Schwefelsäure soll sich ebenfalls eine gewisse Menge Hydrocellulose gewinnen lassen, wenn man die Cellulose einige Minuten in die Lösung taucht, und sie nach dem Abschleudern erst an der Luft, dann zehn Stunden bei 40°, und zuletzt drei Stunden bei 70° trocknet.

Es erzeugen ferner Hydrocellulose: Chlor und Brom (WITZ, Mon. III, 14, 1161), Kaliumpermanganat (CROSS und BEVAN, N. 59, 135), Zinkchlorid und Aluminiumchlorid (MANGIN, C. r. 113, 1069), gesättigte Lösungen von alkoholischem Kali und Natron (MANGIN, a. a. O.), Schwefelsäure nebst Kaliumchlorat (ZANOTTI, C. 99, 1210), Hydroperoxyd (BUMCKE und WOLFFENSTEIN, B. 32, 2493), und heisser, etwas Chlor gelöst enthaltender Eisessig (STHAMER, Chz. 25, 270). Endlich geht Cellulose auch beim dreistündigen Kochen mit Wasser unter 20 Atmosphären Druck vollständig in Hydrocellulose über (TAUSS, D. 273, 276); identisch mit dieser dürfte auch jenes sogen. Amyloid sein, das man durch Lösen von einem Theile Cellulose in 30 Theilen verdünnter Schwefelsäure (vier Theile H_2SO_4 und ein Theil Wasser), und Fällen der Lösung mit Wasser erhält (FERWER, D. 159, 218; FLECHSIG, H. 7, 526).

Eine mit Hydrocellulose identische Substanz soll sich zu 17 bis 18 Proc. in den Früchten der ostindischen Randia dumetorum vorfinden (VOGTHERR, A. ph. 232, 489).

Die nach verschiedenen Methoden dargestellte Hydrocellulose ist keine einheitliche Substanz, und scheint stets noch, in je nach der Concentration der Lösungen und je nach der Dauer der Berührung wechselnder Menge, unveränderte Cellulose, sowie Producte der Reduction, Oxydation, und Hydrolyse zu enthalten (BUMCKE und WOLFFENSTEIN, a. a. O.; TOLLENS und MUMUROW, B. 34, 1433).

Die als rein angesehene Hydrocellulose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist eine blendend weisse, zerreibliche Masse von sandigem Griff

(STHAMER, a. a. O.), ist sehr resistent gegen heisse Säuren und Alkalien, wirkt nicht reducirend, löst sich leicht in heisser einprocentiger Kalilauge und fast momentan in Kupferoxydammoniak, und zeigt nach LEVALLOIS (C. r. 98, 752) in dieser Lösung Rechtsdrehung ($\alpha_D = +19{,}5^0$); sie nimmt schon bei 50° unter Gelbfärbung Sauerstoff auf, schwärzt sich bei 100° unter Bildung reducirender Substanzen, die auch beim Erhitzen mit zehn Theilen einprocentiger Kalilauge auf 160° entstehen, quillt in concentrirter Kalilauge auf, und liefert beim Erhitzen mit einem Ueberschusse von dieser schon bei 100° 14 Proc., bei 150° 20 Proc., und bei 250° 33 Proc. Essigsäure, neben Oxalsäure (bis 53,5 Proc.), Milchsäure, Aceton, Methylalkohol, und Wasserstoff; in Gegenwart von Oxydationsmitteln, z. B. Eisenoxyd, kann man sogar bis 42 Proc. Essigsäure erhalten (CROSS und BEVAN, Chz. 16, 1863 und C. 93, 407; ISAAK, N. 66, 39). Bei anhaltendem Kochen mit viel Aetzkalk entsteht neben anderen Producten Isosaccharin und anscheinend auch eine Dioxybuttersäure (TOLLENS und MUMUROW, a. a. O.). Die Destillation mit verdünnter Salzsäure ergiebt einige Procente Furol (VIGNON, C. r. 126, 1355); bei anhaltendem Kochen mit verdünnten Säuren, sowie mit Essigsäureanhydrid, erfolgt zunächst (mit Leichtigkeit) Auflösung, und sodann vollständige Hydrolyse zu d-Glykose.

Hydrocellulose bläut sich mit Jod, und färbt sich in alkalischer Lösung mit Congoroth, in saurer mit Orsellin und Croceïn (MANGIN, a. a. O.).

In rauchender Salpetersäure löst sich Hydrocellulose auf, und wird aus der braunrothen Flüssigkeit durch Wasser in Gestalt einer prachtvoll glänzenden, elfenbein-ähnlichen Nitroverbindung gefällt; nach GIRARD (C. r. 89, 180; A. ch. V, 24, 237) soll diese eine Nitrocellulose sein, nach BUMCKE und WOLFFENSTEIN (a. a. O.) sind umgekehrt die Nitrocellulosen Nitro-Hydrocellulosen, während WILL und LENZE (B. 31, 68) das Vorliegen eines specifisch verschiedenen Hydrocellulose-Hexanitrates für wahrscheinlich halten.

Durch Acetyliren von Hydrocellulose mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid und Chloracetyl oder etwas Schwefelsäure erhält man unter heftiger Reaction Acetate, die weisse bis bläuliche, opalisirende Flocken bilden, sich nicht in Wasser, leicht in kaltem Weingeist von 25 Proc. und heissem Alkohol (in fünf Theilen), und etwas in Aether und Aceton lösen, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser nicht oder nur schwierig wieder gefällt

werden, und beim Erkalten dieser Lösungen gelatiniren (STHAMER, Chz. 25, 705; LANDSBERG, Chz. 26, 442; BAYER, Chz. 26, 586). Beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und etwas Phosphorsäure entstehen nach LANDSBERG nur Acetate der Cellulose.

Benzoylderivate der Hydrocellulose gewannen CROSS und BEVAN nach BAUMANN's Methode, beschrieben sie jedoch nicht näher (N. 61, 87).

Eine schwefelhaltige Hydrocellulose bildet sich bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure und Chlorschwefel auf diese Substanz; sie ist unlöslich in Wasser, und dient zum Vulcanisiren des Kautschuks, an den sie beim Erhitzen ihren gesammten Schwefel glatt abgiebt (STHAMER, Chz. 26, 1206).

DRITTER THEIL.

TRISACCHARIDE.

I. Derivate der Pentosen.

Die Rhamninose.

Nach TANRET (C. r. 129, 725; Bl. III, 21, 1065 und 1073) entsteht die Rhamninose bei der Zersetzung eines in den Früchten von Rhamnus infectoria enthaltenen Glykosides, des Xanthorhamnins, durch ein in den nämlichen Früchten vorkommendes Enzym, die Rhamninase, die, mit Wasser ausgezogen, und durch Alkohol gefällt, ihr Optimum bei 70° hat, und schon bei 85° getödtet wird.

Durch längeres Behandeln von Xanthorhamnin mit Wasser allein (fünf Stunden bei 50°) soll man nicht Rhamninose erhalten, sondern ein in Wasser unlösliches, durch die Enzyme von Rhamnus infectoria unveränderliches Glykosid, das bei der Hydrolyse durch verdünnte Säuren zwar die nämlichen Monosen, aber in ganz anderem Verhältnisse ergiebt wie die Rhamninose (s. unten), und möglicher Weise mit dem β-Xanthorhamnin identisch ist, das SCHÜTZENBERGER beobachtet haben will (Bl. II, 10, 179), dessen Existenz aber nach anderen Forschern mindestens fraglich erscheint.

Zur Darstellung der Rhamninose lässt man auf eine Lösung von einem Theile Xanthorhamnin in 15 Theilen Wasser von 45 bis 70° einen Theil Rhamninase einwirken, die das Glykosid in den Zucker und in Rhamnetin zersetzt; man zieht die Reste des Xanthorhamnins mit Aether aus, behandelt mit Knochenkohle, extrahirt mit Alkohol, verdampft die Lösung, und krystallisirt einige Male um.

Die Rhamninose hat die Zusammensetzung, und in nicht zu verdünnter Lösung nach PONSOT (Bl. III, 23, 145) auch die Moleculargrösse $C_{18}H_{32}O_{14}$, und bildet schöne weisse Krystalle, die schwach süss schmecken und bei 135 bis 140° unter beginnender Zersetzung erweichen; sie löst sich in Wasser und Alkohol, etwas in Essigsäure (in 35 Theilen), gar nicht in Aether und Essigester, und zeigt Linksdrehung, $\alpha_D = -41°$.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam ergiebt sie Rhamninit, $C_{18}H_{34}O_{14}$, der $\alpha_D = -57°$ zeigt, ein Octo- und Nono-Acetat, sowie die unlöslichen Verbindungen $C_{18}H_{34}O_{14} . 2BaO$ und $C_{18}H_{34}O_{14} . 4PbO$ liefert, und durch heisse verdünnte Säuren gemäss der Gleichung

$$C_{18}H_{34}O_{14} + 2H_2O = C_6H_{14}O_6 + 2C_6H_{12}O_5$$

zu einem Molecül Dulcit und zwei Molecülen Rhamnose hydrolysirt wird.

Bei der Oxydation der Rhamninose mit Brom erhält man die einbasische Rhamninotrionsäure, $C_{18}H_{32}O_{15}$, ein Analogon der Malto- und Laktobionsäure; beim Eindampfen verbleibt eine amorphe Masse vom Smp. 125°, die ein Gemenge der freien Säure und ihres Laktones ist, $\alpha_D = -94,3°$ zeigt, und durch verdünnte Säuren zu einem Molecül d-Galaktonsäure und zwei Molecülen Rhamnose hydrolysirt wird. Die Salze $(C_{18}H_{31}O_{15})_2 . Ca$ und $(C_{18}H_{31}O_{15})_2 . Ba$, sowie ein durch ammoniakalischen Bleiessig fällbares Bleisalz, sind amorph und in Wasser unlöslich. Bei weiterer Oxydation dieser Säure (oder auch des Zuckers selbst) mit Salpetersäure entstehen d-Galaktonsäure und Schleimsäure.

Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, langsamer auch beim Erwärmen mit Essigsäure, wird die Rhamninose hydrolysirt, und zerfällt gemäss der Gleichung

$$C_{18}H_{32}O_{14} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_{16}O_5$$

in ein Molecül d-Glykose und zwei Molecüle Rhamnose; diese Zersetzungsproducte des Xanthorhamnins hatten auch VOTOČEK und FRIČ aufgefunden (Z. B. 25, 1), die intermediäre Entstehung einer Triose war ihnen jedoch entgangen. Bei Anwendung 2,5 procentiger Schwefelsäure erfordert die vollständige Hydrolyse drei bis vier Stunden.

Der Gährung mit Hefe ist die Rhamninose unfähig, und durch Invertin, Emulsin, Diastase, und die Enzyme von Aspergillus niger wird sie nicht verändert.

Rhamninose-Octacetat, $C_{18}H_{24}(C_2H_3O)_8O_{14}$, bildet weisse Krystalle vom Smp. 95°, und zeigt in Alkohol bezw. in Essigsäure gelöst $\alpha_D = -30,87$ bezw. $-31,7°$.

Rhamninose-Benzoate sind aus einem, beim Benzoyliren entstandenen Gemenge mehrerer Verbindungen, bisher nicht rein abgeschieden.

Rhamninose-Phenyl-Hydrazon und -Phenyl-Osazon konnten wegen ihrer grossen Löslichkeit noch nicht rein gewonnen werden.

Rhamninose reducirt FEHLING'sche Lösung, und zwar etwa ein Drittel so stark wie Traubenzucker.

II. Derivate der Hexosen.

A. Die Raffinose (Melitriose, Gossypose).

1. Vorkommen, Entstehung, Darstellung.

Vorkommen. In der von einigen australischen Eucalypteen (z. B. Eucalyptus viminalis und Eucalyptus Gunnii), vermuthlich in Folge Verletzung durch die Stiche gewisser Cicaden ausgeschiedenen Manna, findet sich, wie bereits MUDIE (J. ph. II, 18, 705) und JOHNSTON (J. pr. I, 29, 485) bemerkten, eine zuckerartige Substanz, die zuerst BERTHELOT (A. ch. III, 46, 66) näher untersuchte, und unter dem Namen „Melitose" als eine Zuckerart $C_{12}H_{22}O_{11}$ beschrieb, die bei der Hydrolyse Traubenzucker und Eukalyn liefere; spätere Forschungen haben BERTHELOT bewogen, an der Existenz dieses Körpers nicht länger festzuhalten, und als „Melitose" einen angeblich in der Eucalyptus-Manna, sowie auch in den Baumwollsamen vorkommenden Stoff zu bezeichnen, der eine lockere hydratartige Verbindung von Raffinose und Eukalyn sein, und beim Erwärmen seiner Lösungen, oder beim Umkrystallisiren, in diese beiden Zuckerarten zerfallen soll (C. r. 103, 533; S. ind. 34, 631). Andere Beobachter haben diese Doppelverbindung nicht isoliren können, halten das Vorhandensein des Eukalyns für unbewiesen (s. bei „Eukalyn"), und glauben, dass die Raffinose in jenen Pflanzenstoffen unmittelbar als solche enthalten sei; eine Entscheidung über diese sich widersprechenden Ansichten ist ohne neue Untersuchungen nicht möglich, doch steht jedenfalls so viel fest, dass nach BERTHELOT's ursprünglicher Vorschrift (Auskochen der Manna, und wiederholtes Um-

krystallisiren des Rohproductes) nicht die damals Melitose, sondern die jetzt Raffinose genannte Substanz erhalten wird (RISCHBIETH und TOLLENS, B. 18, 2611; HOOPER, Chz. 14, R. 343; PASSMORE, B. 24, R. 401 und C. 91, 575). Was die Menge der Raffinose anbelangt, so schätzt HOOPER (a. a. O.) sie auf 2 bis 3 Proc. der Manna; annähernd ebenso viel soll nach PASSMORE (a. a. O.) zuweilen auch im Eucalyptushonig vorhanden sein.

Den zu etwa 3 Proc. in den Baumwollsamenkuchen vorkommenden, als „Gossypose" bezeichneten Zucker (BÖHM, J. pr. II, 30, 37 und A. ph. III, 22, 159; RITTHAUSEN, J. pr. II, 29, 351), erwies TOLLENS als identisch mit Raffinose (Z. 35, 591; 36, 217).

Raffinose ist ferner, neben Rohrzucker und reducirendem Zucker, in der Gerste und im Weizen enthalten (O'SULLIVAN, N. 52, 293; RICHARDSON und CRAMPTON, B. 19, 1180; SCHULZE und FRANKFURT, B. 27, 64 und Z. 44, 102; BAU, Chz. 18, 1794), und zwar in den Weizenkeimlingen bis zu 6,89 Proc. der Trockensubstanz (SCHULZE und FRANKFURT, H. 20, 511; FRANKFURT, L. V. 47, 449), und vielleicht auch in der Sojabohne (MEISSL und BÖCKER, M. 4, 349) sowie im Fichtensamen (RONGGER, L. V. 51, 89); nach SCHEIBLER (N. Z. 23, 237) soll sie noch in zahlreichen anderen Pflanzen verbreitet sein. Das Malz, die Bierwürze, und das Bier sind nach BAU (Chz. 18, 1794) und TOLLENS (C. 98b, 967), entgegen mehrfach geäusserten Vermuthungen, völlig frei von Raffinose, die bereits beim Keimen der Gerste, also beim Mälzen, gänzlich verbraucht wird.

Schon DUBRUNFAUT bemerkte 1850, dass manche mittelst des Barytverfahrens aus Rübenmelasse abgeschiedene Zucker eine weit über 100° hinausgehende Polarisation zeigten, doch vermochte er diese befremdende Thatsache nicht weiter aufzuklären; analoge Wahrnehmungen machte 1870 SCHEIBLER, hielt aber die stark rechtsdrehende Substanz, deren Schwerlöslichkeit im Alkohol ihm nicht entging, für Dextrin (Z. 20, 352), an dessen absichtlichen Zusatz zu den Rohzuckern er dachte. Weitere ungewöhnlich, ja unmöglich hohe Polarisationen von Zuckern, Füllmassen, und Melassen, beobachtete LOISEAU gelegentlich der Raffination von Rohzucker unter Benutzung des Kalk-Kohlensäure-Verfahrens von BOIVIN und LOISEAU (C. r. 60, 164), und 1876 gelang es ihm, nachzuweisen, dass sie durch die Gegenwart einer neuen Zuckerart bedingt seien, die sich hauptsächlich in den letzten Producten der Fabrikation anhäuft, und bei längerem Stehen der concentrirten Syrupe in der Kälte zuweilen ganz von

selbst, in langen Nadeln oder Gruppen spitziger Prismen auskrystallisirt; Loiseau stellte den Zucker in reinem Zustande dar, ermittelte seine Formel, sein Drehungsvermögen, und seine übrigen wesentlichen Eigenschaften (s. unten), und nannte ihn Raffinose (J. fabr. 24, 52 und 26, 22; S. ind. 23, 96; C. r. 82, 1058; Z. 35, 1108). Merkwürdigerweise blieb diese Entdeckung Loiseau's anfänglich völlig unbeachtet, obwohl die ungewöhnlichen Krystallisations-Verhältnisse der, bei den verschiedenen Systemen der Melassen-Entzuckerung (namentlich aber beim Strontian-Bisaccharat-Verfahren) entstehenden Producte, gerade zu jener Zeit die allgemeine Aufmerksamkeit erregten; Reichardt und Bittmann z. B., die sich eingehend mit diesem Gegenstande beschäftigten (Z. 32, 764), führten zwar die beobachteten Erscheinungen auf die vermuthliche Anwesenheit eines neuen Kohlenhydrates zurück, vermochten dieses aber nicht zu isoliren, und machten über seine wichtigsten Eigenschaften, z. B. über seine vermeintliche Nicht-Invertirbarkeit, unzutreffende Angaben, durch die auch andere Forscher, die Loiseau's Arbeiten zur Erklärung heranzuziehen suchten, irregeführt wurden (Lippmann, Chz. 8, 386). Zur richtigen Erkenntniss des Sachverhaltes gelangte man erst, als unabhängig von einander Tollens (B. 18, 26; Z. 35, 31 und 36, 212) und Lippmann (Z. 35, 257; 41, 519) neuerdings in Besitz aus Melassen auskrystallisirter Abscheidungen einer neuen Zuckerart kamen, die Tollens sogleich für identisch mit Loiseau's Raffinose erklärte.

Obwohl Loiseau den Namen „Raffinose“ mit Rücksicht auf das Auftreten der Substanz im Raffinationsbetriebe gewählt hatte, so zweifelte er doch nicht daran, dass ihre Quelle in der Rübe selbst zu suchen sei (S. ind. 23, 96), und dieser Ansicht schlossen sich auch Tollens (a. a. O.) und Lippmann an (Chz. 7, 1378; Z. 35, 257 und 589), desgleichen Scheibler (B. 18, 1779; Z. 35, 844). Hingegen stellten Leplay (Bl. Ass. 3, 166), Pellet und Biard (S. ind. 25, 505), Pellet (J. fabr. 30, 1), Bodenbender (Z. 38, 597), und andere Forscher die Ansicht auf, die Raffinose entstehe erst durch die Einwirkung heisser concentrirter Alkalien oder Erdalkalien auf den Rohrzucker, den Invertzucker, den sogen. optisch-neutralen Zucker, oder auch auf gewisse, nicht näher bekannte Bestandtheile des Rübensaftes während des Verlaufes der Fabrikation, und häufe sich deshalb besonders in den Restsyrupen jener Melassenentzuckerungs-Verfahren an, die sich des Kalkes, Baryts, oder Strontians bedienen. Als daher Lippmann

nach SCHEIBLER's Verfahren (s. unten) Raffinose auf kaltem Wege direct aus Rübensaft abschied (B. 18, 3087; Z. 36, 131), wurde dieser Beweis, der angeblichen Einwirkung des benutzten Strontianhydrates wegen, für unzureichend erklärt, und das Nämliche geschah, mit Hinweis auf den bei der Scheidung des Rübensaftes angewandten Kalk, als LIPPMANN (Z. 38, 1232) aus dem Osmosezucker einer, ohne jede sonstige Melassen-Entzuckerung arbeitenden Rübenzuckerfabrik, mittelst Methylalkohol Raffinose in Substanz auszog, und ausserdem auch nachwies, dass durchaus keine Vermehrung der Raffinose während des Betriebes der Strontian-Entzuckerung stattfinde (Z. 39, 880). Seine Behauptung, dass Rohrzucker durch Kochen mit Alkalien niemals in Raffinose übergehen könne, wurde jedoch durch ausführliche Untersuchungen von TOLLENS (Z. 39, 921 und 50, 978), ČECH (Ö. 18, 26), WEISBERG (Bl. Ass. 8, 436), und HERLES (Z. B. 13, 455), als richtig erwiesen, so dass die oben erwähnten Einwände unhaltbar wurden; da nun auch im Rübensafte bisher keine Substanz nachgewiesen werden konnte, die durch Abspaltung Raffinose zu liefern vermöchte, so wird gegenwärtig das Vorkommen dieser Zuckerart in der Rübe selbst wohl allseitig zugestanden, — um so mehr, als es eigentlich, wie HERZFELD (Z. 42, 151) hervorhebt, auf Grund zahlreicher wissenschaftlicher Erwägungen von vornherein nicht zu bezweifeln war.

Bildet aber nun auch die Raffinose einen regelmässigen Bestandtheil des Rübensaftes, so ist doch die Menge, in der sie durchschnittlich vorhanden ist, eine sehr kleine: nach LIPPMANN (Z. 39, 880) beträgt sie 0,02 Proc., nach GUNNING (Bl. B. 4, 318), sowie STONE und BAIRD (N. Z. 38, 191) 0,01 bis 0,02 Proc. der Rübe. Demgemäss enthalten Füllmassen und Zucker ersten Productes selten mehr als Spuren Raffinose (HERZFELD, Z. 42, 150), während in zweiten Producten zuweilen schon grössere Mengen (bis 0,7 Proc.), und in reinen Rübenzuckermelassen mehrere Procente (2 bis 3) beobachtet worden sind (LIPPMANN, Z. 39, 648); in Melassen kann jedoch die nachweisbare Gegenwart einiger Procente Raffinose durch die Anwesenheit linksdrehender Stoffe zuweilen verdeckt werden (ANDRLIK, Z. B. 25, 262). Reicher an Raffinose sind die Nachproducte und besonders die Restsyrupe der Melassen-Entzuckerungen, so z. B. finden sich in den letzten Abläufen des Elutions- und Ausscheidungsverfahrens bis 3 Proc., in denen des Osmoseverfahrens bis 8 Proc., und in jenen des Strontianverfahrens bis 16 Proc. dieser Zuckerart vor (HERZFELD,

D. Z. 13, 1589 und Z. 42, 150; WOHL, Z. 38, 763; AULARD, Bl. B. 6, 24 und Z. 42, 752), die sich daher aus solchen sogen. Restmelassen oft in bedeutenden Mengen und gut krystallisirt abscheidet (LOISEAU, a. a. O.; BAUMANN, C. Z. 12, 368); die Abwässer des Osmoseverfahrens besitzen zuweilen nach WEISBERG (Z. 41, 224) gleichfalls einen nicht unbedeutenden Gehalt an Raffinose, und ebenso auch, nach HARPERATH (Chz. 10, 271), die ausgelaugten Rübenschnitte, die Schnitzelpresswässer, und der Scheideschlamm (?). Mittelst des Strontianverfahrens dargestellte feste Zucker können unter Umständen so viel Raffinose enthalten, dass sie eine Polarisation von 114° zeigen (KOYDL, Ö. 20, 700).

Dass die Rüben, und die aus ihnen dargestellten Producte, in manchen Jahren grosse, in anderen wieder geringe Mengen Raffinose aufweisen, hat man durch den Einfluss verschiedener Umstände zu erklären gesucht, z. B. durch jenen der Varietät des Standortes und der Bodenbeschaffenheit, der Witterungs- und Wachsthums-Bedingungen, der Art und Menge der Düngung, des Samentriebes, u. s. f.; ferner ist auf die, durch Vegetationsstörungen, sowie durch besonders lebhafte Athmung (z. B. beim Aufthauen erfrorener Rüben) bedingte Lockerung und Zersetzung des Zellgewebes und der Intercellularsubstanz, auf die Verzuckerung der Pektinstoffe und des Gummis der Rübe, u. s. w., hingewiesen worden (LIPPMANN, Z. 35, 589 und 39, 643; SCHEIBLER, B. 18, 1779; SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 22, 1678; ČECH, Ö. 18, 26; HERZFELD, D. Z. 14, 202; Z. 39, 561 und 42, 150). Der Zusammenhang aller dieser Umstände mit dem Raffinosegehalte der Rübe muss nun zwar aus pflanzenphysiologischen Gründen für sehr wahrscheinlich gelten, sicher oder gar zahlenmässig beglaubigt ist er jedoch bisher in keinem Falle (HERZFELD, a. a. O.; PROSKOWETZ, Ö. 37, 1124).

Nach PFEIFFER (D. Z. 14, 1127), sowie nach PELLET (Bl. Ass. 14, 139), soll auch das Zuckerrohr Raffinose führen, die sich in den colonialen Melassen bis zu 3 Proc. anhäuft; LIPPMANN konnte diese Angaben niemals bestätigen und erklärt sie für irrthümlich (D. Z. 22, 1439).

Darstellung. Aus der Eucalyptus-Manna gewinnt man Raffinose durch wiederholtes Auskochen mit Wasser unter Zusatz reiner Knochenkohle, und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol (BERTHELOT, C. r. 103, 533; S. ind. 34, 631). Geht man von Baumwollsamenkuchen aus, so erwärmt

man die Pressrückstände mit 80procentigem Alkohol auf 60 bis 70°, verdunstet den Alkohol, zieht die Farbstoffe und das Fett mit Aether aus, fällt deren Rest aus der mit viel Wasser verdünnten Lösung vorsichtig mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, dampft es zum Syrup ein, und lässt diesen 10 bis 12 Tage bei 0 bis 3° C. stehen (Ritthausen, J. pr. II, 29, 351).

Eine Methode zur Abscheidung der Raffinose aus den Restsyrupen der Melassenentzuckerung hat zuerst Scheibler angegeben (B. 18, 1409; Z. 35, 840): Man fällt den Rohrzucker in der Kälte als Strontium-Monosaccharat aus, schlägt dann Reste Rohrzucker und die Raffinose durch Kochen mit Strontian als Bisaccharate nieder, zerlegt mit Kohlensäure, wiederholt diese Behandlung zwei- bis dreimal, dickt die zuckerarme und raffinosereiche Flüssigkeit zum Syrup ein, erwärmt diesen auf dem Wasserbade, und tröpfelt absoluten Alkohol zu, bis die entstehende Trübung eben nicht mehr verschwindet; beim allmählichen Erkalten (10 bis 12 Stunden) bleibt fast aller Rohrzucker in der alkoholischen Lauge gelöst, während sich sämmtliche Raffinose als schwere syrupöse Schicht abscheidet, die man noch zwei- bis dreimal der nämlichen Alkoholfällung unterwirft; löst man schliesslich in wenig heissem Wasser, fügt nochmals, wie beschrieben, absoluten Alkohol zu, und lässt abkühlen und einige Zeit ruhig stehen, so krystallisirt nach mehreren Tagen reine Raffinose aus. Herzfeld fand dieses Verfahren schwierig und unzureichend, und erhielt damit keine guten Ergebnisse (Z. 42, 150); dasselbe berichten Stone und Baird (N. Z. 38, 193).

Auf Scheibler's Wahrnehmung fussend, dass absoluter Methylalkohol ein grosses Lösungsvermögen für Raffinose, dagegen ein sehr geringes für Rohrzucker besitzt, da 100 ccm 9,8 g wasserfreie Raffinose, aber nur 0,4 g Saccharose aufnehmen (B. 19, 2868), empfahl Burkhard (N. Z. 20, 16), zunächst mittelst des Mono-Strontiumsaccharat-Verfahrens einen raffinosereichen Syrup darzustellen, diesen durch reine getrocknete Sägespäne aufsaugen zu lassen, und nach dem Trocknen in der Luftleere mit Methylalkohol zu extrahiren; man verdünnt dann mit Wasser, verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade, kocht unter starkem Umrühren mit so viel krystallisirtem Strontianhydrat, bis die Krystallhaut an der Oberfläche der Lösung nicht mehr verschwindet (etwa 20 Minuten lang), nutscht die gefällte Strontianverbindung ab, wäscht sie mit heiss gesättigter Strontianhydratlösung aus, zer-

legt mit Kohlensäure, dampft ein, löst den Syrup bei 60 bis 70° C. in der eben nöthigen Menge 80procentigen Alkohols, und lässt 24 bis 48 Stunden stehen, wobei reine Raffinose auskrystallisirt.

Nach LINDET (C. r. 110, 795; Z. 40, 405) versetzt man Melasse, die mit 5 bis 6 Vol. Wasser verdünnt ist, in der Kälte mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd, fällt im Filtrate die Schwefelsäure mittelst Barythydrat, dampft unter Erhaltung schwacher Alkalität im Vacuum ein, löst den Syrup in starkem Methylalkohol, kocht unter Rückflusskühlung (wobei man für Absorption der Wasserdämpfe durch Aetzkalk sorgt), lässt erkalten, trennt den ausgeschiedenen Rohrzucker von der Mutterlauge, fällt aus dieser durch Zusatz von 96procentigem Aethylalkohol die Raffinose, und reinigt sie von Resten Saccharose durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol von 80 bis 85 Proc. LINDET fand dieses Verfahren sehr vortheilhaft; KOYDL, der es ebenfalls versuchte, bezeichnet hingegen die Resultate als unsicher und unbefriedigend (Ö. 20, 700).

GUNNING (Bl. B. 4, 318; Chz. 15, R. 82) empfiehlt, die mit etwas Kaliumalaun versetzten Melassen in verdünnter methylalkoholischer Lösung mit Bleiessig zu behandeln, den Alkohol abzudestilliren, und aus der concentrirten Lösung den Rohrzucker (dessen Menge annähernd bestimmt werden muss), als Baryumsaccharat auszufällen; zur abgepressten und eingedickten heissen Lauge fügt man auf je einen Theil Raffinose zwei Theile Barythydrat, setzt nach dem Erkalten so viel Methylalkohol zu, dass die Lösung 75 Proc. davon enthält, filtrirt die ausgeschiedene körnige Baryumverbindung ab, wäscht sie mit kaltem Methylalkohol, zerlegt mit Kohlensäure, concentrirt zum Syrup, und krystallisirt die Raffinose mehrmals aus Wasser und Alkohol um.

Nach KOYDL (Ö. 20, 700; 21, 92) ist folgendes Verfahren allen anderen vorzuziehen: Man fällt die verdünnte Melasse mit Bleiessig im Ueberschusse, und versetzt das Filtrat mit Ammoniak, wodurch zwar nicht alle Raffinose, aber doch der grösste Theil niedergeschlagen wird; die ausgewaschene Bleiverbindung zersetzt man mit Kohlensäure, dampft das Filtrat stark ein, behandelt (was wesentlich ist!) seine Lösung in viel starkem Methylalkohol nochmals mit Kohlensäure, dampft das Filtrat nach dem Abdestilliren des Methylalkoholes ein, versetzt es auf dem Wasserbade mit Alkohol bis zur eben noch verschwindenden Trübung, filtrirt heiss, lässt abkühlen, giesst von einer geringen syrupösen Ausscheidung ab, rührt etwas feste Raffinose ein, und stellt die Mischung sieben

bis acht Tage in einen Eiskeller. Man erhält auf diese Weise stets, und mit aller Bestimmtheit, eine reichliche Ausbeute an fast reiner, schön krystallisirter Raffinose. STONE und BAIRD (a. a. O.) verbesserten diese Vorschrift noch dahin, dass man die ausgewaschene Bleiverbindung in Wasser suspendirt, das Blei mit Kohlensäure und Soda vollständig fällt, zum dünnen Syrup eindickt, auf 1 Mol. polarisirender (auf Rohrzucker berechneter) Substanz 3 Mol. Strontianhydrat zusetzt und drei Stunden auf dem Wasserbade kocht, mit Kohlensäure zerlegt, zum Syrup concentrirt, und diesen sieben bis acht Tage stehen lässt; falls nöthig, zieht man schliesslich noch mit kaltem Methylalkohol aus, und krystallisirt fractionirt erst aus diesem und sodann aus Wasser um.

Festen Zuckern oder Nachproducten, die an Raffinose reich sind, kann diese nach SCHEIBLER (a. a. O.) ebenfalls mittelst Methylalkohol entzogen werden; den Extract dampft man zum Syrup ab, löst diesen in Alkohol von 80 Proc., und nimmt die weitere Reinigung nach der oben angegebenen Vorschrift BURKHARD's vor (N. Z. 20, 16). Durch Zusatz von etwas zehnprocentiger Kaliumacetatlösung zu den Nachproducten, wird die oft schwierige Extraction mit Methylalkohol wesentlich erleichtert, und aus den gewonnenen Auszügen lässt sich die Raffinose, falls sie nicht direct krystallisirt, mittelst ihrer Baryumverbindung leicht rein gewinnen (GUNNING, a. a. O.).

2. Physikalische Eigenschaften.

Formel: Die krystallisirte Raffinose hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ (LOISEAU, S. ind. 23, 96 und Z. 35, 1108; SCHEIBLER, B. 18, 1779 und 19, 2868; BERTHELOT, S. ind. 34, 450 und Z. 39, 1078); die früher aufgestellten Formeln $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ (TOLLENS, Z. 35, 31 und 591) und $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ (RISCHBIETH und TOLLENS, B. 18, 2611) sind nicht zutreffend, vielmehr geht aus den Untersuchungen von TOLLENS und MAYER (B. 21, 1569), BROWN und MORRIS (N. 57, 196), und DE VRIES (C. r. 106, 751; Z. 38, 440) hervor, dass der Ausdruck $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ auch die Moleculargrösse der Raffinose richtig wiedergiebt.

Krystalle. Die Raffinose krystallisirt aus wässerigen Lösungen gewöhnlich in langen, feinen, glänzenden, durchsichtigen, spitzigen, weissen Nadeln, die häufig zu Klümpchen, Krusten, oder

Warzen zusammenwachsen (BERTHELOT, a. a. O.; LOISEAU, S. ind. 23, 96; SCHEIBLER, B. 18, 1409); zuweilen werden aber auch schöne, sternförmige Gruppen zugespitzter Krystalle, oder grosse, klare, gut ausgebildete Prismen erhalten (RITTHAUSEN, J. pr. II, 29, 351; O'SULLIVAN, N. 52, 293; LIPPMANN, Z. 35, 257). Die Krystalle zeigen das specifische Gewicht 1,465 (PIONCHON, C. r. 124, 1523), gehören nicht, nach O'SULLIVAN (a. a. O.), dem rhombischen, sondern nach POISSON (Bl. Ass. 3, 186) und RINNE (Z. 38, 972) dem monoklinen Systeme an, und haben das Axenverhältniss $a:b:c = 1{,}29:1:1{,}06$, $\beta = 70^0$, das aber, der sehr schwierigen Messung der abgerundeten und stark spiegelnden Flächen wegen, nur als annähernd richtig zu bezeichnen ist. POISSON fand hauptsächlich lange, sechsseitige Prismen vor, die an je zwei gegenüberliegenden Kanten und Ecken des nicht aufgewachsenen Endes in charakteristischer Weise abgestumpft und zugespitzt waren. Nach RINNE zeigen die Krystalle, die stets mit dem rechten Ende der Axe $\bar{b}$ aufgewachsen, und in deren Richtung nicht hemimorph sind, die Flächen ∞P (110), $P\bar{\infty}$ ($\bar{1}$01), $0P$ (001), und wie es scheint auch $\infty P\bar{\infty}$ (100), gleichen also in vieler Hinsicht jenen des Rohrzuckers; auch die optischen Verhältnisse sind bei beiden Zuckerarten ähnliche, doch herrscht bei der Saccharose um die zweite Mittellinie positive, bei der Raffinose hingegen negative Doppelbrechung.

Ueber die eigenthümliche Form der Mischkrystalle von Raffinose und Rohrzucker ist bereits bei Besprechung der Saccharose berichtet worden, und es sei zunächst auf das dort Gesagte zurückverwiesen. Die auffälligen spitzigen Formen des sog. Melassenzuckers hatten bereits TENNE (Z. 31, 795) und SCHAAF (Z. 33, 699) untersucht, fanden sie jedoch von denen des Rohrzuckers krystallographisch nicht verschieden, und vermochten die Ursache ihrer ungewöhnlichen Ausbildung nicht zu ermitteln. Erst TOLLENS (Z. 35, 31) und LIPPMANN (Z. 35, 257) erkannten als solche mit Bestimmtheit die Anwesenheit der Raffinose, und Letzterer zeigte, dass ein Theil dieser Zuckerart noch zwölf Theile Rohrzucker in die charakteristischen, spitzigen, über 100° polarisirenden Krystallformen des sog. Melassenzuckers überzuführen vermöge; zu analogen Schlussfolgerungen gelangte auch SCHEIBLER (B. 19, 2868), eingehendere Versuche stellte jedoch erst TOLLENS an (Z. 35, 591), und erhielt bei Zusätzen von 1 Proc. Raffinose noch normale Zuckerkrystalle, von 3 Proc. schon verlängerte, von 5 Proc. schon

deutlich prismatische, nadelige, und von 7 bis 12 Proc. feine, spitzige, nadelige; Krystalle, die TOLLENS aus Lösungen von je 100 g Rohrzucker nebst 1, 3, 5, und 12,5 g Raffinose zog, enthielten nach CREYDT (Z. 38, 972) neben 99,62, 99,38, 99,34, und 95,32 Proc. Saccharose, im Mittel 0,28, 0,54, 0,81, und 4,48 Proc. Raffinose, und wiesen auch den dieser Raffinosenmenge entsprechenden Krystallwassergehalt auf, was wegen des Zusammenkrystallisirens eines wasserfreien und eines 5 Mol. Wasser bindenden Körpers bemerkenswerth ist. Nach RINNE (a. a. O.) weicht mit zunehmendem Raffinosegehalte der Habitus der Krystalle immer weiter von dem der Rohrzuckerkrystalle ab, und nimmt durch Verlängerung der Axe $\bar{b}$ den bekannten nadelförmigen Charakter an; die optischen Verhältnisse, die Hemimorphie, und die Spaltbarkeit der Mischkrystalle stimmen mit jenen reiner Rohrzuckerkrystalle überein; hingegen sind die Krystalle stets mit dem rechten Ende der Axe $\bar{b}$ aufgewachsen, und zeigen die bei der Saccharose so überwiegende Basisfläche schon bei ganz geringem Raffinosegehalte kaum, und bei etwas grösserem gar nicht mehr.

Nach WULFF (Z. 38, 226) erhält man die nadeligen Mischkrystalle nur bei Temperaturen über 70°, während bei 60° keilförmige Gestalten entstehen; letztere sind zumeist einheitlicher Natur, während die ersteren die Raffinose am linken, schwerer löslichen Pole eingelagert enthalten.

Aus der geschilderten Beeinflussung der Krystallform des Rohrzuckers durch die Raffinose darf jedoch weder gefolgert werden, dass sog. spitze Zuckerkrystalle stets Raffinose enthalten, noch umgekehrt, dass normale Krystalle stets raffinosefrei sein müssen. Einerseits nämlich können in völlig normal krystallisirten Rohzuckern selbst 4 bis 5 Proc. Raffinose vorhanden sein, falls sie sich vorwiegend in dem den Krystallen anhaftenden Syrup gelöst befinden (HERZFELD, Z. 39, 661); andererseits treten auch an Zuckern, und zwar selbst an sehr reinen (z. B. an Kandis), die keinerlei Raffinosegehalt besitzen, die spitzigen und nadelähnlichen Formen auf, sofern sie sich aus zähflüssigen, durch organische Stoffe, organische Calciumsalze, oder Ueberhitzungsproducte verunreinigten Lösungen abscheiden (LIPPMANN, Chz. 7, 1378 und Z. 41, 520; AULARD, Z. 41, 829; SACHS, Z. 41, 534; KOYDL, Ö. 20, 700; HERZFELD, Z. 42, 150; STONE und BAIRD, a. a. O.).

Beim Umkrystallisiren sog. spitziger Zucker erhält man in der Regel normale Rohrzuckerkrystalle; zuweilen jedoch, besonders beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton, bleiben die ab-

weichenden Formen erhalten (LIPPMANN, a. a. O.). Auch beim Schmelzen der Mischkrystalle, das bei erheblich tieferer Temperatur als jenes der reinen Saccharose erfolgt, zeigt die erstarrte Masse wieder die gewöhnlichen Krystallformen des Rohrzuckers (POISSON, Bl. Ass. 3, 186; WULFF, Z. 38, 226).

Traubenzucker und Raffinose geben ebenfalls Mischkrystalle, die indess nicht näher untersucht sind; die Gemische krystallisiren schwieriger als jede Substanz für sich, was an das Verhalten gemischter Schmelzen erinnert, insoferne anzunehmen ist, dass sich die Körper in der Lösung im amorphen Zustande befinden (WULFF, a. a. O.).

Die Angabe, dass Raffinose dimorph sei, ist irrthümlich, und vermuthlich darauf zurückzuführen, dass sich aus Weingeist zuweilen ein anderes Hydrat, $C_{18}H_{32}O_{16} + 6 H_2O$, abscheidet, das in flachen Lamellen krystallisirt, im Uebrigen aber völlig mit dem Hydrate $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$ übereinstimmt; aus sehr starkem Alkohol soll sich auch noch ein drittes Hydrat, $C_{18}H_{32}O_{16} + 4 H_2O$, gewinnen lassen (BERTHELOT, S. ind. 34, 450 und Z. 39, 1078).

Löslichkeit. Die krystallisirte Raffinose ist in heissem Wasser leichter, in kaltem schwerer löslich als der Rohrzucker, und zwar wächst die Löslichkeit sehr rasch mit steigender Temperatur (LOISEAU, J. fabr. 26, 22); nach RITTHAUSEN (J. pr. II, 29, 351), sowie nach PELLET und BIARD (Bl. Ass. 4, 14) sind sechs Theile Wasser von 16°, nach BERTHELOT (a. a. O.) neun Theile von 10°, nach LOISEAU 14 bis 15 Theile von 0° zur Lösung von von einem Theile Raffinose erforderlich. Die Lösungen gleichen in ihren äusseren Eigenschaften völlig denen des Rohrzuckers, besitzen aber nicht den geringsten süssen Geschmack (LOISEAU, S. ind. 23, 96; LIPPMANN, Z. 35, 257); das specifische Gewicht der einprocentigen Lösung beträgt nach O'SULLIVAN 1,003 965 (Z. 37, 15).

Die Raffinose bildet mit Leichtigkeit stark übersättigte wässerige Lösungen (ZAMARON, Bl. Ass. 13, 582); so z. B. nahmen 100 Theile Wasser bei 0, 9, 13, 14 und 22° C. je 20,06, 26,43, 30,09, 31,17 und 31,19 Theile Raffinose auf, bei 13° bleiben aber von den 30,09 Theilen nur dauernd gelöst: nach einem Tage 23,11, nach zwei Tagen 19,97, nach acht Tagen 16,74, und nach 18 Tagen 13,64 Theile. In Syrupen, die in 100 ccm, neben 7,28, 14,66, 49,29, 15,0 und 49,29 Theilen Rohrzucker, noch 20,69, 19,11, 13,80, 25,63 und 20,84 Theile Raffinose aufnahmen, hielten je 100 ccm des

vorhandenen Wassers gelöst: 22,68, 23,15, 37,39 (bei 11°), 31,59, und 51,73 (bei 21°) Theile Raffinose; desgleichen bleiben in Syrupen, die neben 27,53, 32,50, und 39,97 Theilen Rohrzucker noch Raffinose aufnahmen, von dieser auf 100 Theile vorhandenen Wassers gelöst (nach zehn Tagen bei 13°): 20,88, 21,60, und 26,45 Theile.

In absolutem Alkohol ist die Raffinose unlöslich, in starkem Alkohol schwer löslich, denn 100 Theile von 96, 90, 85, 80 Proc. nehmen nach LINDET (C. r. 110, 795) nur 0,06, 0,08, 0,10, 0,21 Theile Raffinose auf; Alkohol von 60 bis 70 Proc., besonders heisser, löst jedoch die Raffinose ziemlich leicht. Eine sofortige Abscheidung der Raffinose aus wässeriger Lösung durch Alkoholzusatz ist nicht möglich, und auch concentrirte Lösungen geben nur allmählich theilweise, anfänglich zumeist syrupöse Fällungen (BERTHELOT, a. a. O.).

Methylalkohol von 100 Proc. löst, wie SCHEIBLER fand (B. 19, 2868), die Raffinose ausserordentlich viel leichter als den Rohrzucker, indem 100 ccm bei gewöhnlicher Temperatur 9,5 g wasserfreie oder 11,0 g wasserhaltige Raffinose, aber nur 0,4 g Saccharose aufnehmen; fast die nämliche Zahl, 11,4 g, giebt auch LINDET an (C. r. 110, 795). Nach VAN EKENSTEIN und GUNNING (Bl. B. 4, 318; Chz. 15, R. 82; Z. 39, 365) lösen 100 ccm Methylalkohol von 100, 95, 90, 85, 80, 60, 20 Proc. bei 15° C. je 10,2, 7,5, 2,4, 1,8, 1,8, 2,8, 5,0 g Raffinose, und 100 g käuflicher Holzgeist von 100, 95, 90, 85, 80, 60, 20 Proc. bei 15° C. je 3,10, 1,80, 0,83, 0,75, 0,90, 1,90, 4,00 g Raffinose; das Sinken und Wiederansteigen der Löslichkeit scheint seinen Grund darin zu haben, dass der starke Methylalkohol der Raffinose das Krystallwasser entzieht, und dass ihr Anhydrid in Methylalkohol löslicher ist als das Hydrat; hierauf deutet es auch hin, dass eine Lösung wasserfreier Raffinose in Methylalkohol, mit etwa 1/5 Vol. Wasser versetzt, fast sofort eine grosse Menge krystallisirter Raffinose abscheidet.

In Aether ist die Raffinose unlöslich, ebenso auch in Aetheralkohol (LIPPMANN, Z. 35, 257; RITTHAUSEN, J. pr. II, 29, 351).

Dialyse. Wie bereits HARPERATH (Chz. 10, 271) und DE VRIES (Z. 37, 440) bemerkten, ist Raffinose bedeutend weniger dialysirbar als Rohrzucker. Nach PELLET (Bl. Ass. 9, 179) dialysiren, unter sonst gleichen Umständen, aus Lösungen mit je 1 bezw. je 5 Proc. Raffinose und Saccharose binnen sieben Stunden 22,0 bezw. 32,6 Proc. der ersteren, und 30,0 bezw. 41,2 der letzteren Zuckerart, und diese Zahlen verhalten sich etwa wie 75:100; aus

Lösungen, in denen neben 50 Proc. Rohrzucker noch 1 bezw. 5 Proc. Raffinose vorhanden waren, dialysirten Mengen, die sich wie 0,44:100 bezw. 7,2:100 verhielten, und es scheint demnach die Raffinose desto spärlicher zu dialysiren, je mehr Saccharose zugleich gegenwärtig ist. Leicht dialysirbare Salze wirken im nämlichen Sinne.

Lösungsvermögen für Salze und Rohrzucker. Nach PELLET löst eine Raffinoselösung die Alkalien, Erdalkalien, und zahlreiche ihrer Salze mit Leichtigkeit auf. Kalk wird desto reichlicher gelöst, je concentrirter die Lösung ist, jedoch in kaum der Hälfte jener Menge, die Zuckerlösungen gleichen Procentgehaltes aufzunehmen vermögen; bei 15° z. B. absorbiren Lösungen mit 12, 10, 8, 6, 4 Proc. Raffinosegehalt nur 11,58, 11,05, 11,05, 10,62, 10,14 Proc. Aetzkalk (LINDET, Chz. 14, 292; J. fabr. 31, 19). Baryt und Strontian verhalten sich analog.

Rohrzucker ist in heissen Raffinoselösungen ebenso leicht löslich wie Raffinose in heissen Rohrzuckerlösungen. Im Hinblicke auf ihre grosse Löslichkeit hat TOLLENS (Z. 35, 591; 36, 217) die Raffinose als Melassenbildner bezeichnet, und einige Forscher haben für diese Eigenschaft sogar bestimmte Coëfficienten aufgestellt, z. B. LOTMAN 5 (Chz. 12, 391) und GUNNING 2,8 (Bl. B. 4, 318); den Ergebnissen des Grossbetriebes nach kann aber von Melassen - bildenden Eigenschaften der Raffinose nicht wohl die Rede sein (LIPPMANN, Z. 41, 523; REICHARDT, Z. 41, 530), ja HERZFELD (Z. 42, 207), sowie AULARD (Bl. B. 6, 24; Z. 42, 752) betrachten sie sogar im Gegentheile als Zucker-aussalzend, und Letzterer führt zum Beweise dessen die Analyse einer Restmelasse an, die nach jahrelang fortgesetzten continuirlichen Entzuckerungs - Arbeiten nur 29,48 Proc. Rohrzucker, dagegen 15,15 Proc. Raffinose, und ausserdem 9,40 Proc. Asche, 25,81 Proc. organische Stoffe, sowie 20,16 Proc. Wasser enthielt.

Zweifellos ist es indessen nach TOLLENS (Z. 35, 591), dass die Anwesenheit grösserer Raffinosemengen die Krystallisation des Rohrzuckers in merklichem Grade erschwert und verlangsamt, und auch die weiter oben besprochenen Abkühlungscurven von WULFF (Z. 38, 226) lassen deutlich erkennen, dass die Gegenwart von Raffinose einen abnormen Verlauf des Temperaturfalles und des Krystallisationsvorganges zwischen 70 bis 80° C. veranlasst. — Unter Umständen kann auch die Eigenschaft der Raffinose, sehr leicht Ueberhitzungsproducte zu geben (s. unten), schädlich wirken (DEGENER, D. Z. 19, 1210).

Calorische Eigenschaften. Die Verbrennungswärme der krystallisirten Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, beträgt bei constantem Volum 3400,2 cal. für 1 g, und 2019,7 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 2019,7 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 1121,3 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); für die wasserfreie Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, lauten die entsprechenden Werthe 4020,8, 2026,5, 2026,5, 769,5, und nach BERTHELOT und MATIGNON (C. r. 111, 12) 4020,0, 2026,1, 2026,1, 769,9.

Die Lösungswärme des Hydrates bestimmten BERTHELOT und MATIGNON (a. a. O.) zu —9,72 Cal., die des Anhydrides, in 90 Theilen Wasser bei 18,1° C., zu +8,38 Cal.; für die Bildung des Hydrates aus Anhydrid und festem bezw. flüssigem Wasser berechnet sich hiernach eine Wärmetönung von +10,95 bezw. +18,10 Cal., deren Höhe die Stabilität des Hydrates erklärt. JORISSEN und VAN STADT (J. pr. II, 51, 102) fanden ebenfalls +17,74 bezw. +18,10 Cal.

Optisches Verhalten. Die wässerige Lösung der Raffinose zeigt starke Rechtsdrehung, jedoch keine Multirotation (LOISEAU, J. fabr. 24, 52). An Präparaten verschiedener Herkunft, die in einzelnen Fällen wohl nicht vollständig rein waren, wurden folgende Werthe bestimmt:

$\alpha_j = +135,0°$ (O'SULLIVAN, N. 52, 2093).
$\alpha_j = +117,4°$ (RITTHAUSEN, J. pr. II, 29, 351).
$\alpha_j = +116,8°$ (BÖHM, J. pr. II, 30, 37).
$\alpha_j = +114,6°$ (SCHEIBLER, B. 18, 1779).

$\alpha_D = +\ \ 93,7°$ (HOOPER, Chz. 14, R. 343).
$\alpha_D = +103,0°$ (TOLLENS, Z. 35, 31).
$\alpha_D = +104,0°$ (TOLLENS, Z. 35, 591).
$\alpha_D = +104,0_0$ (SCHEIBLER, B. 18, 1779).
$\alpha_D = +104,1°$ (LOISEAU, Ö. 25, 1125).
$\alpha_D = +104,1°$ (RISCHBIETH und TOLLENS, B. 18, 2611).
$\alpha_D = +104,2°$ (CREYDT, Z. 37, 163).
$\alpha_D = +104,4°$ (GUNNING, N. Z. 21, 339).
$\alpha_D = +104,43°$ (BEYTHIEN und TOLLENS, Z. 39, 984).
$\alpha_D = +104,5°$ (LANDOLT, Z. 38, 49).
$\alpha_D = +104,5°$ (VAN EKENSTEIN, N. Z. 21, 336).
$\alpha_D = +104,54°$ (DAMMÜLLER und HERZFELD, Z. 38, 747).
$\alpha_D = +104,9°$ (TOLLENS, A. 232, 169).
$\alpha_D = +104,95°$ (LIPPMANN, Z. 38, 1232).

$\alpha_D = + 105,0^0$ (LIPPMANN, Z. 35, 257).
$\alpha_D = + 105,5^0$ (SCHULZE und FRANKFURT, B. 27, 64).
$\alpha_D = + 105,7^0$ (LOISEAU, S. ind. 23, 96).

Concentration und Temperatur haben, nach LOISEAU sowie nach SCHEIBLER (a. a. O.), keinen wesentlichen Einfluss auf die Grösse des Drehungsvermögens; nach CREYDT (Z. 37, 153) nimmt dieses mit steigender Temperatur etwas ab. In Alkohol von 75 Proc. fand SCHEIBLER die Rotation von der in wässeriger Lösung nicht verschieden; in Methylalkohol soll sie aber etwas grösser sein (GUNNING, a. a. O.). Durch Röntgen-Strahlen wird sie nach WIECHMANN nicht beeinflusst (S. C. 28, 364).

Diejenige Menge Raffinose, die zu 100 ccm gelöst eine Drehung von $+ 100^0$ ergiebt, beträgt nach CREYDT (Z. 37, 153) 16,575, und nach DAMMÜLLER und HERZFELD (Z. 38, 742) 16,576 g Hydrat, oder 14,065 g Anhydrid; CREYDT fand $\alpha_D^{3} = + 100,8^0$, wenn $\alpha_D^{20} = + 100^0$ war.

Löst man das für Rohrzucker gültige Normalgewicht (26,048 g) an Raffinosehydrat zu 100 ccm, so findet man eine Drehung von $+ 157,15^0$; das halbe Normalgewicht (13,024 g) dreht um $+ 78,575^0$ (HERZFELD und TOLLENS, Z. 40, 194).

Die Drehung der wässerigen Lösung wird durch Soda vermindert (ZAMARON, Bl. Ass. 13, 583). Lösungen, die bei 20^0 in 100 ccm 2 bis 4 g Raffinose enthielten, zeigten nach ZUEW (C. Z. 12, 266) bei Zugabe von 4 bis 32 g Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlormagnesium, Kaliumnitrat, Bleinitrat, Kaliumsulfat, Kaliumphosphat, Kaliumacetat, und Kaliumoxalat in 15 Fällen gar keine Drehungs-Differenz, in vier Fällen $0,05^0$, in zwei Fällen $0,1^0$, und bloss in einem Falle $0,2^0$; auch die auf 20 bis 51^0 erwärmten Flüssigkeiten liessen nur geringe Drehungsabnahmen erkennen, die bloss in einigen Fällen 2 Proc. des ursprünglichen Werthes erreichten. Fügt man einprocentiger Raffinoselösung Bleichlorid, basisches Bleinitrat (bis 15 ccm des Präparates), oder Bleiessig (bis 5 ccm) zu, so wird die Rotation nach KOYDL noch nicht verändert; grössere Mengen Bleiessig setzen aber die Drehung bedeutend herab (WEISBERG, Bl. Ass. 9, 498; SVOBODA, 46, 107). In alkoholischen Lösungen, besonders in salzhaltigen, tritt dies noch schärfer hervor, da gleichzeitig Raffinose als Bleiverbindung ausgefällt wird (PELLET, Bl. Ass. 14, 142).

Das Brechungsvermögen der Raffinose untersuchte STOLLE (Z. 51, 469), und stellte folgende Tabelle auf, in der, anschliessend

an die für die übrigen Zuckerarten gültigen Tafeln, wiedergegeben sind: die Concentration C_H und C_A für Hydrat und Anhydrid, die specifischen Gewichte *sp* bei $\frac{17,5^0}{4}$, die Brechungsexponenten *E*, die Quotienten *Q*, und die specifischen Brechungsvermögen *V*:

C_H	C_A	*sp*	*E*	*Q*	*V*
0,9979	0,8465	1,001 71	1,334 48	0,001 38	0,206 17
2,0037	1,7000	1,005 06	1,335 55	0,001 22	0,206 08
4,0097	3,4019	1,011 75	1,338 05	0,001 23	0,006 10
7,9972	6,7848	1,025 27	1,343 09	0,001 25	0,006 22
12,0096	10,1892	1,038 27	1,347 97	0,001 23	0,006 13
16,0000	13,5747	1,051 13	1,359 23	0,001 24	0,006 25
19,9808	16,9521	1,064 34	1,358 09	0,001 25	0,006 37
25,0116	21,2203	1,080 17	1,364 24	0,001 24	0,006 48
30,0142	25,4646	1,096 88	1,370 32	0,001 24	0,006 37

3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Bei allmählichem Erwärmen auf 80° durch mehrere Stunden, und schliesslichem Trocknen bei 100 bis 105° giebt die krystallisirte Raffinose ihr gesammtes Krystallwasser (15,1 Proc.) ab, und geht, ohne zu schmelzen, in das Anhydrid über (Loiseau, S. ind. 23, 96; Ritthausen, J. pr. II, 29, 351); erwärmt man im Vacuum auf dem Wasserbade auf 70 bis 80°, oder im Wasserstoffstrome auf 75°, so kann man schon nach einer Stunde die Temperatur auf 100° erhöhen, ohne dass Schmelzung eintritt (Scheibler, B. 19, 2868), und es wird sämmtliches Wasser ohne jede Zersetzung ausgetrieben (Schulze, Chz. 26, 7).

Erhitzt man aber krystallisirte Raffinose rasch über 80°, so schmilzt sie schon unterhalb 100° in ihrem Krystallwasser, und lässt zwar einen Theil von diesem entweichen, ist aber vom Reste nur schwierig und erst bei 125 bis 130° zu trennen, wobei bereits Zersetzung eintritt (Loiseau; Ritthausen, Berthelot, a. a. O.). Diese grosse Empfindlichkeit der Raffinose gegen rasche Temperatursteigerung erklärt auch die Thatsache, dass helle und gut krystallisirte Rübenzucker, die Raffinose-haltig sind, im Trockenschranke schon bei 100 bis 105°, und in viel intensiverer Weise bei 120 bis 125°, eine auffällige Gelb- bis Braunfärbung zeigen, Caramelgeruch entwickeln, und Reductionsvermögen annehmen,

während raffinosefreie Rohrzucker bei 120 bis 125° in der Regel völlig unverändert bleiben (SCHEIBLER, B. 18, 1779).

Das durch allmähliches Entwässern gewonnene Anhydrid hat die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ (SCHEIBLER, a. a. O.), und ist eine weisse, glasige, zerfliessliche, hygroskopische Masse, die beim mehrtägigen Stehen an feuchter Luft alles Krystallwasser wieder aufnimmt (LOISEAU, a. a. O.; TOLLENS und RISCHBIETH, B. 18, 2611; SCHEIBLER, B. 19, 2868; O'SULLIVAN, Z. 37, 15); der Schmelzpunkt liegt nach SCHEIBLER (a. a. O.) bei 118°, nach HOOPER (Chz. 14, R. 343) bei 122°, nach TOLLENS (Z. 35, 31) unterhalb 130°. In kaltem Wasser löst sich das Anhydrid nur langsam und schwierig, unter positiver Wärmetönung (s. oben), und ergiebt beim Verdunsten wieder Krystalle des Hydrates (BERTHELOT, a. a. O.); in starkem Methylalkohol ist es leichter löslich als das Hydrat (VAN EKENSTEIN und GUNNING, Bl. B. 4, 318). Seine Verbrennungs- und Bildungswärme ist bereits weiter oben angegeben worden.

Die trockene Destillation der Raffinose liefert die nämlichen Producte, wie die des Trauben- und Rohrzuckers, erfolgt jedoch schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur.

4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasser. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser, besonders in concentrirter Lösung und unter Druck, wird die Raffinose zersetzt, doch zeigt sie sich hierbei widerstandsfähiger als der Rohrzucker (WEISBERG, Bl. Ass. 9, 862; HERZFELD, Z. 42, 212); die nach DONATH (J. pr. II, 49, 556), beim halbstündigen Erwärmen mit verdünntem Glycerin auf 130° eintretende theilweise Hydrolyse ist jedenfalls auch auf die Wirkung des Wassers zurückzuführen. Die Zersetzungsproducte gleichen jenen des Rohrzuckers, und sind optisch activ, schwer invertirbar, und stark reducirend (DEGENER, D. Z. 19, 1210).

Oxydationsmittel. Den meisten Oxydationsmitteln gegenüber verhält sich die Raffinose ähnlich wie der Rohrzucker, auch wird sie, wie dieser, von FEHLING'scher Lösung nicht, oder nach längerem Kochen nur spurenweise angegriffen (BERTHELOT, a. a. O.). Jod in Borax-haltiger Lösung bewirkt Oxydation, deren Producte aber nicht untersucht sind (ROMYN, F. 36, 360).

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Zuckersäure, und Schleimsäure, und zwar erhält man von letzterer

22 bis 23 Proc. (Tollens, Z. 35, 51 und N. Z. 19, 159; Rischbieth und Tollens, B. 18, 2611; Tollens und Gans, B. 21, 2150; O'Sullivan, N. 52, 293).

Alkalien. Gegen heisse Alkalien und Erdalkalien ist die Raffinose sehr beständig (Berthelot, a. a. O.; Lippmann, Z. 35, 257; Weisberg, Bl. Ass. 9, 862; Herzfeld, Z. 42, 212); bei 20 Minuten langem Kochen mit 2 Proc. Aetzkalk wird sie kaum angegriffen, und es geht nur sehr wenig Kalk in Lösung (Herzfeld, Z. 35, 967); kocht man zwei Theile Raffinose mit 2¹/₄ Theilen Strontianhydrat und 25 Theilen Wasser drei Tage auf dem Wasserbade, so wird Milchsäure gebildet (Beythien und Tollens, Z. 39, 917).

Mit Phenylhydrazin reagirt die Raffinose ebensowenig in unmittelbarer Weise wie der Rohrzucker (Tollens, A. 232, 169).

Säuren. Invertirte Raffinose. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Raffinose, wie schon Loiseau wahrnahm, invertirt, und zeigt dann geringere Rechtsdrehung, jedoch starkes Reductionsvermögen. Dass dieser Vorgang kein so einfacher sei, wie bei der Saccharose, bemerkten bereits Pellet und Biard (S. ind. 25, 505); durch Kochen mit zwei Volumprocenten Schwefelsäure während anderthalb Stunden erhielten sie nämlich 91,4 Proc., durch ein- bis fünfstündiges Erhitzen mit Essigsäure auf 100° aber höchstens 70 Proc. Monosen, und schlossen hieraus, dass das Molecül der Raffinose Bindungen verschiedener Stärke enthalte, die zum Theil nur durch stärkere Säuren lösbar seien. Tollens (Z. 35, 31 und 591; 36, 217; A. 232, 169) fand, dass Schwefelsäure schon in der Kälte die Raffinose verändere, indem die Drehung binnen 14 Tagen auf + 53,5 bis + 54° sank, und auch Scheibler gelangte durch neun- bis zehntägige Einwirkung von Schwefelsäure bei 17 bis 18° zur Rotation $\alpha_D^{17,5} = +52,3°$ (B. 18, 1779; Z. 35, 844). Beim Erwärmen erfolgt diese Umwandlung viel rascher, und die Rotation sinkt nach O'Sullivan (Z. 37, 15) auf + 43,5°, nach Loiseau auf + 44,6°, nach Tollens (a. a. O.) auf + 45,0°, und nach Lippmann (Z. 35, 257) auf + 47,2°; nach späteren Untersuchungen von Tollens (A. 232, 109) sind aber diese Zahlen zu niedrig, und der richtige Werth bei gemässigter Inversion (s. unten) beträgt $\alpha_D = +53,5°$. Uebereinstimmend hiermit geben auch van Ekenstein (N. Z. 21, 336) $\alpha_D^{20} = +53,0°$, Lindet (C. r. 109, 115; Z. 39, 869) $\alpha_D^{20} = +53,1°$, und Scheibler (B. 18, 1779) $\alpha_D^{20} = +53,2°$ an; bei weiterer Einwirkung sinkt das Drehungs-

vermögen immer mehr, und SCHEIBLER fand nach 5,75, 10, 10,5, 13,5, und 17 Stunden $\alpha_D = +51,1$, $+50,3$, $+48,7$, $+47,6$, $+46,7$, und $+45,2^0$, ja nach TOLLENS kann man, unter fortschreitender Gelbfärbung und Zersetzung der Lösungen, bis $+20^0$ gelangen.

Das Drehungsvermögen der invertirten Raffinose nimmt mit sinkender Temperatur etwas ab, doch ist die Verminderung nur gering, und die Correctur beträgt für je 1° C. bloss $+0,15^0$ nach CREYDT (Z. 37, 153) und HERLES (Z. B. 13, 559), und $+0,20^0$ nach BREYER (Chz. 13, 599 und Z. 39, 526) und HERLES (Z. B. 15, 528).

Für die Rotation einer $+100^0$ polarisirenden Raffinoselösung nach der Inversion fanden CREYDT (B. 19, 3115) $\alpha_D^{20} = +50,7^0$, DAMMÜLLER (Z. 38, 748) $+51,82^0$, LIPPMANN (Z. 38, 1232) $+51,88^0$, BEYTHIEN und TOLLENS (Z. 39, 917) $+50,94^0$; nach genauen Untersuchungen von TOLLENS und HERZFELD (Z. 40, 194) ist aber, wenn man nach HERZFELD's Inversionsmethode arbeitet, der Werth $+51,24^0$ als der richtigste anzunehmen. Eine Lösung von 26,048 bezw. 13,024 g Raffinose zu 100 ccm, die $+157,15$ bezw. $+78,575^0$ dreht, ergiebt invertirt, nach den nämlichen Forschern, $+80,53^0$ bezw. $+40,265^0$.

Invertirte Raffinose wird von gewöhnlicher Hefe mit Leichtigkeit vergohren, und liefert dabei 39,8 bis 40,5 Proc. Alkohol, und 46,7 Proc. Kohlensäure (TOLLENS, A. 232, 169; O'SULLIVAN, Z. 37, 15). Sie ist in der Wärme, besonders in concentrirter Lösung, sehr veränderlich, und färbt sich beim Kochen mit Wasser oder mit Alkalien weit dunkler als invertirte Saccharose (SCHEIBLER, B. 18, 1779; Z. 35, 844). FEHLING'sche Lösung wird kräftig reducirt (TOLLENS, Z. 35, 31; LIPPMANN, Z. 35, 257), jedoch sind zur Entfärbung von 1 ccm 7,7 mg wasserhaltige, oder 6,53 mg wasserfreie Raffinose (in invertirtem Zustande) erforderlich, während von Traubenzucker schon 5,5 mg genügen (TOLLENS und RISCHBIETH, B. 18, 2611; BEYTHIEN und TOLLENS, Z. 39, 917). Nach PREUSS (Z. 38, 722) ergiebt sich, wenn man nach HERZFELD's Methode arbeitet, bei drei Minuten Kochdauer, als Beziehung zwischen den Milligrammen gefundenen Kupfers (x) und den zugehörigen Mengen wasserfreier Raffinose (y), die Gleichung

$$y = 5,5396 + 1,363\,x + 0,000\,051\,37\,x^2;$$

hiernach entsprechen:



y	x	y	x	y	x
10	19,2	90	128,6	190	266,1
30	46,4	110	156,1	210	294,0
50	73,8	130	183,6	230	321,7
70	101,2	150	211,1	250	349,4
		170	238,7		

Was die bei der Inversion der Raffinose entstehenden Producte betrifft, so erkannten RISCHBIETH und TOLLENS (a. a. O.), sowie TOLLENS (A. 232, 169; Z. 36, 204), dass zuerst d-Fruktose abgespalten wird, während weiterhin noch d-Galaktose und Traubenzucker entstehen (TOLLENS und GANS, B. 21, 2150; Z. 38, 1134). Der Gesammtvorgang entspricht der Gleichung

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2\,H_2O = 3\,C_6H_{12}O_6,$$

und das Vorhandensein der drei Monosen lässt sich auch mit Hülfe ihrer Osazone nachweisen (PASSMORE, C. 91, 575); demgemäss entstehen auch bei der Oxydation Zuckersäure und Schleimsäure in entsprechender Menge neben einander (s. oben), während man bei der Reduction mit Natriumamalgam ein bei 160° schmelzendes Gemenge von Mannit und Dulcit erhält (TOLLENS und RIESCHBIETH, a. a. O.; HAEDICKE und TOLLENS, Z. 37, 17).

Wie indess SCHEIBLER und MITTELMEIER entdeckten (B. 22, 1678; 26, 2930) erfolgt die Hydrolyse der Raffinose in zwei scharf getrennten Phasen. Bei gelinder Inversion, z. B. wenn man 60 g Raffinose mit 540 g Wasser, die 36 g Schwefelsäure enthalten, eine Stunde auf 80°, oder 10 g Raffinose mit 90 ccm Wasser und 6 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 durch zehn Minuten auf 68° erwärmt (HAEDICKE und TOLLENS, a. a. O.; BEYTHIEN und TOLLENS, a. a. O.), tritt nach SCHEIBLER zunächst Abspaltung der am lockersten gebundenen, und daher am leichtesten angreifbaren d-Fruktose ein, und man erhält quantitativ gemäss der Gleichung $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}$ d-Fruktose und Melibiose (s. diese). Erst bei weiterer Hydrolyse, oder bei sofortiger energischer Inversion der Raffinose, z. B. wenn man 40 g Raffinose mit 400 g Wasser, die 25 g Schwefelsäure enthalten, fünf Stunden auf 100°, oder 2 g Raffinose mit 20 ccm Wasser, die 3 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,0567 enthalten, 6½ Stunden auf 100° erwärmt, wird auch die primär gebildete Melibiose zersetzt, und man erhält dann

Traubenzucker, d-Galaktose, und d-Fruktose, zu gleichen Theilen. Der Eintritt vollständiger Inversion, dem nach STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) eine Wärmetönung von + 6,5 Cal. entspricht, ist nach SCHEIBLER daran kenntlich, dass kein in Wasser lösliches Osazon mehr erhalten werden kann. Es ist jedoch schwierig, diese Grenze zu erreichen, ohne gleichzeitig schon gebildete Fruktose wieder zu zerstören; WINTERSTEIN z. B. erhielt durch einstündiges Kochen mit 1/5 Normal-Salzsäure im Maximum 86,78 Proc. der insgesammt zu erwartenden Monosen-Menge (L. V. 41, 375).

Eine theoretische Ableitung der Geschwindigkeits-Coëfficienten (für vollständige und theilweise Hydrolyse der Raffinose) als Function der Temperatur und der Säureconcentration gab, gemäss den allgemeinen Gleichungen WEGSCHEIDER's (Z. Ph. 35, 513), WOGRINZ (Z. Ph. 44, 571).

Die Gegenwart metallischen Palladiums und Iridiums verlangsamt, wie beim Rohrzucker so auch bei der Raffinose, die Inversion durch verdünnte Salzsäure (SULZ, Z. Ph. 33, 47); reine Metalle zeigen aber nach PLZAK und HUSEK diese Wirkung nicht (Ö. 32, 1099).

Beim andauernden Kochen mit verdünnten Säuren wird die Raffinose zersetzt, wobei neben Humusstoffen und Ameisensäure auch Lävulinsäure auftritt (RISCHBIETH und TOLLENS, B. 18, 2611).

5. Gährung und Verhalten gegen Enzyme.

Durch Reinculturen verschiedener Unterhefen, z. B. jener vom Typus Saaz und Frohberg, wird die Raffinose in mit Nährstoffen versetzter sterilisirter Lösung zwar etwas langsamer als Rohrzucker, aber doch leicht und vollständig vergohren, und liefert dabei 39,8 bis 40,7 Proc. Alkohol und 46,7 Proc. Kohlensäure (LOISEAU, S. ind. 34, 474 und C. r. 109, 614; TOLLENS, Z. 35, 591 und 36, 217; PELLET und BIARD, S. ind. 25, 505; RISCHBIETH und TOLLENS, B. 18, 2611; A. 232, 169; SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 22, 3118; BAU, Chz. 18, 1794). Oberhefen dagegen, und zwar auch sehr gährkräftige, sowie auch Saccharomyces ellipsoïdeus II, vergähren, unter gleich günstigen Umständen, nach LOISEAU (a. a. O.), BERTHELOT (S. ind. 34, 450; Z. 39, 1078), BAU (Chz. 18, R. 15; Chz. 18, 1794), BOURQUELOT (J. ph. VI, 3, 390) und ANDRLIK (Z. B. 23, 1), nur das in Form von Fruktose abspaltbare Drittel der Raffinose, wobei 18,3 Proc. Alko-

hol und 17,5 Proc. Kohlensäure entstehen, bewirken aber dann, selbst bei wochenlanger Berührung und bei Gegenwart von Nährlösung, keine Veränderung mehr. Offenbar hängt dieses Verhalten mit der Natur der Enzyme zusammen, die verschiedene Hefenarten auszuscheiden vermögen; einige dieser Enzyme, die man als Raffino-Melibiasen bezeichnen kann, hydrolysiren Raffinose theils langsam, theils rasch (bei gewöhnlicher Temperatur binnen zwei Stunden) zu Fruktose und Melibiose, vermögen letztere aber nicht, oder nur sehr allmählich in Traubenzucker und Galaktose zu zerlegen (s. b. Melibiose), andere aber, die Raffino-Glykasen zu benennen wären, veranlassen angeblich gleich von Anfang an schnelle und vollständige Inversion der Raffinose (LOISEAU; BERTHELOT; SCHEIBLER und MITTELMEIER; O'SULLIVAN, N. 52, 293; SCHULZE und FRANKFURT, L. V. 34, 408). Die u. a. von SCHEIBLER, sowie SITNIKOFF und ROMMEL (Bl. Ass. 18, 1049) vorausgesetzte Existenz solcher Raffinoglykasen, die aus Raffinose sogleich drei Molecüle Monosen ergeben sollen, wird aber durch die Thatsachen nicht gerechtfertigt (BAU, Ö. 30, 205), vielmehr sind in den verschiedenen Hefenarten nur zweierlei hierher gehörige Enzyme nachweisbar, nämlich Invertin, das aus Raffinose (wie anscheinend aus allen Polysacchariden, die eine ähnlich wie im Rohrzucker gebundene Fruktose-Gruppe enthalten) Fruktose abspaltet, sie also zu Fruktose und Melibiose hydrolysirt, und Melibio-Glykase, die Melibiose in Glykose und Galaktose zerlegt (BAU, Chz. 19, 1874; BOURQUELOT, C. r. 133, 690; BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 135, 399 und 136, 762). Dass zur vollständigen Hydrolyse von Polysacchariden die Mitwirkung mehrerer Enzyme erforderlich ist, stellt eine sehr allgemeine, und schon oben bei der Beschreibung der Mannane näher erörterte Erscheinung dar (BOURQUELOT und HÉRRISSEY, C. r. 136, 1143).

Die ältere Auffassung von einer strengen Scheidung dieser Enzyme in dem Sinne, dass Oberhefen stets nur Invertin, Unterhefen stets auch noch Melibioglykase enthielten, lässt sich jedoch, wie schon bei der Besprechung der Melibiose hervorgehoben wurde, nicht aufrecht erhalten. Bedürfen auch die Angaben von DUBOURG (C. r. 128, 440) und DIENERT (C. r. 129, 63), nach denen alle Hefen sich an Raffinose gewöhnen lassen und sie dann vollständig vergähren, noch der Bestätigung, so steht doch so viel fest, dass manche Hefen sich der allgemeinen Regel überhaupt nicht fügen, und andere, je nach Herkunft und Versuchsbedingungen, ein wechselndes Verhalten zeigen. So z. B.

vergährt Sacch. pastorianus III Raffinose ebenso gut und rasch wie die Unterhefen Frohberg oder Saaz (BAU, N. Z. 41, 65), und Sacch. Vordermannii vermag dies sogar noch in 18- bis 19 procentiger Lösung (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043); ein bald mehr bald weniger entwickeltes Vergährungs-Vermögen zeigen auch viele Oberhefen und sogenannte wilde Hefen, die GILLOT (Bl. B. 14, 213) sowie LINDNER (C. 1901, 56 und 404), und auch die mannigfaltigen Hefen, die KALANTHAR (H. 26, 88) untersuchte, während sich umgekehrt auch manche echte untergährige Bierhefen ganz analog den obergährigen verhalten (LINDNER); Schizosacch. Logos, Pombe, und octosporus vergähren nach BAU (N. Z. 41, 65) und BEYERINCK (Chz. 18, R. 205) nicht, nach späteren Angaben von BAU (Chz. 21, 188) und KALANTHAR (H. 26, 88) zuweilen dennoch, aber nur sehr langsam; die sogenannten Mazunhefen wirken vergährend (KALANTHAR, a. a. O.), die Milchzucker- und Kefir-Hefe, sowie Sacch. ellipsoïdeus, anomalus, und Marxianus aber nicht (BAU, N. Z. 41, 65), und ebensowenig Sacch. opuntiae (ULPIANI und SARCOLI, Chz. 27, 361); die Sakehefe verhält sich nach KOZAI so wie die Oberhefen (Chz. 24, R. 194).

Die Sprosspilze Sacch. apiculatus und Sacch. pastorianus arborescens erregen keine Gährung (BAU, a. a. O.; VAN LAER, Bl. B. 16, 177), wohl aber die javanische Torula colliculosa (HARTMANN, Chz. 27, R. 89).

Durch die Zymase der Hefen wird Raffinose nur langsam, aber ziemlich vollständig vergohren (BUCHNER und RAPP, B. 31, 1090); bei der Hydrolyse durch die Hefenenzyme scheinen zunächst durch Invertin Fruktose und Melibiose, und dann durch Melibio-Glykase Glykose und d-Galaktose zu entstehen, die sämmtlich vergähren.

Diastase enthält kein die Raffinose invertirendes Enzym (BAU, a. a. O.), auch die von FISCHER und NIEBEL (C. 95, 499), sowie PAUTZ und VOGEL (Biol. 32, 304) geprüften thierischen Enzyme sind ohne jede Wirkung.

Unter den Schimmelpilzen veranlassen einige Inversion, — und zwar nach WENT (Chz. 26, R. 53) auch vollständige, mittelst eigentlicher Raffino-Glykasen —, und weiterhin Vergährung, so z. B. die sogenannte Ananashefe (KAYSER, C. 92, 483), Monilia javanica (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043), Monilia sitophila (WENT, C. 1901 b, 650), Amylomyces β und μ (SITNIKOFF und ROMMEL, Bl. Ass. 18, 1049), und Aspergillus oryzae (KOZAI, Chz.

24, R. 194). Andere hydrolysiren die Raffinose (auch in neutraler, und selbst in alkalischer Lösung), verbrennen sie aber dann vollständig, wobei oft Oxalsäure und Bernsteinsäure als Zwischenproducte auftreten, so z. B. Aspergillus niger (BOURQUELOT, J. ph. VI, 3, 390; GILLOT, Chz. 23, 226), Penicillium glaucum (GILLOT, Bl. B. 14, 202), und manche andere Arten Penicillium, Eurotium, und Oïdium (KÖNIG, C. 1901 b, 825). Noch andere greifen die Raffinose gar nicht an, z. B. Monilia candida (BAU, Chz. 18, 1794) und Mucor alternans (DUBOURG, C. r. 128, 440).

Milchsäure erzeugen aus Raffinose unter den von HENNEBERG (Ö. 30, 1065) geprüften Gährungserregern die der Gruppen 4 und 5, in geringer Menge auch die der Gruppe 2.

Buttersäure erhält man u. a. mittelst des Granulobacillus saccharobutyricus immobilis (SCHATTENFROH und GRASSBERGER, C. 99 b, 1060).

Oxydationsgährung bewirken Bacterium oxydans und einige andere der von BANNING und ZOPF untersuchten, Essigsäure und Oxalsäure ergebenden Mikroben (Chz. 26, R. 142).

Von Spaltpilzen sind Bacillus aethaceticus, B. aethacetosuccinicus, sowie die Pneumoniecoccen geprüft (FRANKLAND, N. 63, 136), die die Raffinose sämmtlich zu vergähren vermögen; das Nämliche gilt für den sogenannten Mannit-Bacillus (GAYON und DUBOURG, Chz. 25, R. 248), den Bac. thermophilus von LAXA (Z. B. 22, 379), und einige Arten des Bac. typhosus (PROSKAUER, C. 97, 329).

6. Die Verbindungen der Raffinose.

Raffinose-Hendekanitrat, $C_{18}H_{21}(NO_2)_{11}O_{16}$, erhielten WILL und LENZE als nicht krystallinische Masse kugeliger Aggregate vom Smp. 55 bis 65°, die sich bei 136° zersetzen, und drei Tage bei 50° aufbewahrt schon 9 Proc. ihres Gewichtes verloren; die Substanz zeigt $\alpha_D^{20} = +94{,}9°$ (für $c = 2$ in Alkohol). und reducirt heisse FEHLING'sche Lösung (B. 31, 68).

Raffinose-Hendekacetat, $C_{18}H_{21}(C_2H_3O)_{11}O_{16}$, erhielten SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 1438) durch energisches Acetyliren der Raffinose; sorgfältig gereinigt, krystallisirt die Substanz aus heissem absoluten Alkohol in weissen Blättern vom Smp. 99 bis 101°. Sie ist wenig löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in kaltem absoluten Alkohol, Anilin.

Chloroform, Benzol, Eisessig, und Phenylhydrazin, sehr leicht löslich in heissem absolutem Alkohol und Aether, scheidet sich aber aus allen diesen Lösungen zumeist amorph ab; sie schmeckt sehr bitter, ist rechtsdrehend ($\alpha_D = +92,2^0$), und wirkt nicht reducirend.

Raffinose-Dodekacetat, $C_{18}H_{20}(C_2H_3O_{12})O_{16}$, entsteht nach TANRET (Bl. III, 13, 261) beim anhaltenden Kochen der Raffinose mit dem Acetylirungsgemische, als weisse, schon beim Erwärmen in der Hand erweichende Masse von $\alpha_D = +100,3^0$, und ist unzersetzt verseifbar.

Raffinose-Octobenzoat, $C_{18}H_{24}(C_7H_5O)_8O_{16}$, bildet nach STOLLE (Z. 51, 33) ein weisses Pulver vom Smp. 98°, und lässt sich aus Essigsäure in schönen Krystallen abscheiden; 0,6596 g zu 50 ccm in Eisessig gelöst zeigen bei 18,5° im 200 mm-Rohre die Drehung $+4,1^0$.

Eukalyn-Verbindung (Melitose). Diese lockere Verbindung von Raffinose und Eukalyn ist nach BERTHELOT (C. r. 103, 533; S. ind. 34, 631) in der Eucalyptus-Manna und in den Baumwollsamen enthalten, und kann durch vorsichtiges Ausziehen mit Wasser oder Alkohol in der Kälte gewonnen werden. Sie zeigt die Drehung $\alpha_j = +88,2^0$, ist nur theilweise gährungsfähig, und zerfällt beim Erwärmen ihrer Lösung, oder beim Versuche, sie umzukrystallisiren, in Eukalyn und Raffinose; dieses Verhalten soll es erklärlich machen, dass andere Autoren, die das Baumwollsamenmehl oder die Eucalyptusmanna heiss extrahirten, nur Raffinose erhielten, und daher die Existenz des Eukalyns in Abrede stellten (s. bei Eukalyn).

Raffinose-Natrium. Durch Fällen alkoholischer Raffinoselösung mit 1 bezw. 2 Mol. Natriumalkoholat erhält man die Verbindungen

$$C_{18}H_{31}NaO_{16}, \text{ und } C_{18}H_{31}O_{16}Na + NaOH;$$

beide sind weisse, amorphe, in Alkohol und Aether lösliche Pulver (TOLLENS, Z. 35, 591 und 36, 204; A. 232, 169; BEYTHIEN und TOLLENS, Z. 39, 894).

Raffinose-Kalium kann nach GUNNING (Bl. B. 4, 318) ebenso erhalten werden wie Zuckerkalium, und bildet, wie dieses, Doppelverbindungen mit organischen Kaliumsalzen, die aber weit beständiger als jene des Rohrzuckers, und in starkem Methylalkohol leicht löslich sind.

Raffinose-Baryum. Sättigt man eine Lösung von 3 g Baryt in 60 g Wasser mit so viel Alkohol, dass eben noch kein

Niederschlag erfolgt, und fügt eine Lösung von 1,5 g Raffinose in 5 g Wasser hinzu, so entsteht eine klebrige Fällung, die allmählich spröde, hart, und pulverisirbar wird, und eine Verbindung $C_{18}H_{32}O_{16}.BaO$ zu sein scheint; durch anhaltendes Kochen ihrer Bestandtheile in verdünnter Lösung kann man sie nicht, durch Fällen mit Alkohol nicht rein erhalten (BEYTHIEN und TOLLENS, a. a. O.). Verfährt man, wie angegeben, lässt jedoch 3 Mol. Baryt einwirken, so scheidet sich anscheinend $C_{18}H_{32}O_{16}.2BaO$, ebenfalls als weisser amorpher Niederschlag ab. Dieselbe Verbindung erhält man nach GUNNING (a. a. O.) als weissen, körnig-krystallinischen Niederschlag, wenn man eine warme wässerige Lösung von 1 Mol. Raffinose und 2 Mol. Barythydrat, unter Zusatz so viel absoluten Methylalkohols, dass die Flüssigkeit 75 Proc. von diesem enthält, erkalten und längere Zeit stehen lässt.

Raffinose-Strontium entsteht nach BEYTHIEN und TOLLENS (a. a. O.) bei kurzem Erhitzen einer Lösung seiner Bestandtheile als klebrige, schmierige Masse, bei mehrstündigem Kochen im Salzwasserbade aber, oder bei vorsichtigem Zusatze von Alkohol, als körniges, filtrirbares, weisses Pulver; es hat die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}.2SrO + H_2O$, wird bei 80° wasserfrei, färbt sich bei 100° schwach gelblich, und ist unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Eine Verbindung von Raffinose mit 3 Mol. Strontian lässt sich weder aus wässeriger noch aus alkoholischer Lösung erhalten. Ebenso wenig existirt eine Verbindung mit 1 Mol. Strontian (SCHEIBLER, B. 18, 1409).

Raffinose-Calcium. Löst man Kalkhydrat in einer kalten Raffinoselösung, so bildet sich nach LINDET (J. fabr. 31, 19) die Verbindung $C_{18}H_{32}O_{16}.2CaO + 5H_2O$, die in Wasser leicht löslich ist, und beim Erhitzen, auch in höherer Concentration, keinerlei Trübung giebt. BEYTHIEN und TOLLENS (a. a. O.) beobachteten dagegen beim Erhitzen einer mit Kalkhydrat gesättigten Raffinoselösung die Abscheidung einer Substanz $C_{18}H_{32}O_{16}.3CaO + 3H_2O$, die bei 100° wasserfrei wird, und ein feines, weisses Pulver darstellt; beim Fällen mit Alkohol scheint sie ebenfalls zu entstehen. Eine basische, in Wasser unlösliche Calciumverbindung erwähnt HARPERATH (Chz. 10, 271).

Versetzt man eine Lösung, die gleichzeitig Raffinose, Rohrzucker, und Kalk enthält, mit Alkohol, so löst dieser, wenn er schwach ist, vorwiegend ein Calcium-Raffinosat, wenn er aber stark ist, hauptsächlich ein Calcium-Saccharat; wendet man Alkohol von 50, 40, 30, 20, 10, und 0 Proc. an, so enthalten

100 Theile des gelösten Zuckergemisches 8,92, 9,62, 13,90, 15,80, 19,00, und 20,30 Theile Raffinose, neben 91,08, 90,38, 86,10, 84,20, 81,00, und 79,70 Theilen Rohrzucker. Durch wiederholtes Fällen einer solchen kalkhaltigen Lösung mit Alkohol, oder durch fractionirtes Fällen einer alkoholischen Lösung mit Kalk, kann man daher Rohrzucker und Raffinose bis zu einem gewissen Grade von einander trennen; Calciumverbindungen von regelmässiger Zusammensetzung zu erhalten, gelingt indessen nicht (LINDET, a. a. O.).

Raffinose-Blei. In wässeriger Lösung wird Raffinose durch Bleizucker und gewöhnlichen Bleiessig nicht gefällt (LIPPMANN, Z. 35, 257); die gegentheilige Angabe von LOTMAN (Chz. 12, 391) ist, wie SCHEIBLER (N. Z. 20, 191) zeigte, irrig, und auch LOTMAN selbst erkannte später (Chz. 12, 696), dass die Fällung mit überschüssigem Bleiessig ausschliesslich in stark alkoholischer oder methylalkoholischer Lösung gelingt. Mit Alkohol von 70 Proc. lässt sich nach GUNNING (Bl. B. 4, 318) noch keine, und mit solchem von 80 Proc. nach PELLET und BIARD (J. fabr. 26, 22) nicht alle Raffinose abscheiden, weil die Bleiverbindung bei dieser Concentration schon wieder ganz oder theilweise zerfällt. Versetzt man 5 ccm zehnprocentiger Raffinoselösung mit 5 bis 10 ccm Bleiessig und 24 bis 25 ccm Alkohol von 95 Proc., so wird fast sofort alle Raffinose in Gestalt eines schweren weissen Niederschlages ausgesondert (TOLLENS, Z. 39, 748); nimmt man weniger Bleiessig, so erhält man nur allmählich eine weisse Gallerte, und enthält die Lösung weniger Raffinose (1 Proc. bis zu 0,1 Proc. herab), so tritt nur mehr beim Erwärmen Trübung und Flockenbildung ein; die Reaction bleibt jedoch bei jeder Temperatur völlig aus, sobald auf einen Theil Raffinose gleichzeitig mehr als 13,5 Theile Rohrzucker anwesend sind.

Durch Bleiessig, in dem noch möglichst viel Bleioxyd gelöst ist, kann nach SVOBODA (Z. 46, 111) Raffinose aus 5- bis 20 procentiger wässeriger Lösung binnen acht Stunden bis drei Tagen fast quantitativ in Form einer weissen gelatinösen Bleiverbindung gefällt werden; ähnlich wirken Lösungen von krystallisirtem Magnesiumacetat, die man mit Bleiglätte möglichst angereichert hat (SVOBODA, Z. 46, 107). Auch ammoniakalischer Bleiessig fällt die Raffinose aus wässeriger Lösung völlig (LIPPMANN, a. a. O.), und zwar in Form der Verbindung $C_{18}H_{32}O_{16} . 3\,PbO$, die in Wasser und Alkohol unlöslich, in Zuckerwasser aber löslich ist (WEISBERG, Bl. Ass. 9, 539; 10, 434); sie entsteht auch beim Versetzen einer Raffinoselösung mit Alkohol und ammonia-

kalischem Bleiessig, und zwar anfangs als zäher Kleister, der sich aber beim Waschen mit Alkohol und Aether allmählich in ein feines weisses Pulver verwandelt (BEYTHIEN und TOLLENS, a. a. O.).

Die Bleiverbindung, die beim Kochen von Raffinoselösung mit Bleiglätte unlöslich ausfallen soll (PFEIFFER und LANGEN, N. Z. 19, 132), ist nicht näher untersucht; nach WOHL (D. Z. 25, 1125) kocht man übrigens vortheilhafter mit der äquivalenten Menge Bleisaccharat, auch setzt man am besten noch etwas Alkali zu, weil dann die Reaction grösstentheils schon bei etwa 90° erfolgt.

Raffinose-Eisen scheint WIECHMANN (Z. 41, 227) in Gestalt einer röthlichen, schwer löslichen Verbindung beobachtet zu haben.

7. Nachweis und Bestimmungen der Raffinose.

a) Raffinose allein, qualitativ.

Die zum qualitativen Nachweise der Raffinose angegebenen Verfahren sind sämmtlich von nur bedingtem Werthe. Nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 22, 1678), sowie nach BAU (Chz. 18, 1794) kann man sich des Osazones der Melibiose (s. dieses) zur Erkennung der Raffinose bedienen (nach völlig beendigter Vergährung in sterilisirter Lösung, mittelst rein cultivirter Oberhefe, bei 25°), nach MAQUENNE (C. r. 112, 799) der Osazon-Methode, die aus 1 g Raffinose (nach der Inversion) 0,48 g Osazon ergiebt, nach WEISBERG (J. fabr. 31, 38) der mit α-Naphtol eintretenden Färbung, die jedoch an sich nur wenig von der des Rohrzuckers unterschieden ist; am wichtigsten ist noch, nach HERZFELD (Z. 42, 150), die Abscheidung von Schleimsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure, obwohl auch diese Reaction zu Irrthümern und Verwechslungen Anlass geben kann.

In der Regel wird es daher erforderlich sein, die Raffinose in Substanz abzuscheiden. Nach PELLET und BIARD (J. fabr. 26, 22; Z. 35, 822), HERZFELD (Z. 40, 194; 42, 150), sowie SCHULZE und FRANKFURT (B. 27, 64), kocht man hierzu die Raffinose-haltigen Syrupe oder Extracte anhaltend und stark mit überschüssigem Strontianhydrat, filtrirt oder nutscht die ausfallende Strontianverbindung ab, zerlegt sie nach dem Auswaschen mit heiss gesättigter Strontianlösung durch Kohlensäure, und concentrirt zum Syrup; diesen kocht man mit heissem Alkohol aus, um andere löslichere Zuckerarten zu entfernen, löst den Rückstand in Wasser, concentrirt, fällt mit absolutem Alkohol, wiederholt diese Behandlung mehrmals, und krystallisirt zuletzt aus Wasser und Alkohol um; oder

man fällt ihn in stark alkoholischer Lösung mit Bleiessig, zerlegt die Bleiverbindung der Raffinose durch Schwefelwasserstoff, concentrirt zum Syrup, und verfährt dann weiter wie angegeben. Die krystallisirte Raffinose ist an ihrer Krystallform, an der specifischen Drehung vor und nach der Inversion, sowie am Verhalten bei der Oxydation mit Salpetersäure leicht mit Sicherheit zu erkennen.

Statt des Strontians kann man sich auch des Baryts zur Fällung bedienen; lässt man die mit überschüssigem Barythydrat gekochte Lösung erkalten, und versetzt sie dabei mit so viel starkem Methylalkohol, dass die Flüssigkeit 75 Proc. von diesem enthält, so scheidet sich das Raffinose-Baryum in weissen harten Körnern ab, und lässt sich ohne Schwierigkeit auswaschen und zerlegen (GUNNING, Bl. B. 4, 318).

b) Raffinose allein, quantitativ.

Polarisations-Methode. Reine Raffinoselösungen können auf polarimetrischem Wege untersucht werden; 1° SOLEIL-VENTZKE entspricht 0,1662 g Raffinose (SCHEIBLER, B. 19, 2868), und zur Reduction der abgelesenen Grade auf Kreisgrade dient der Factor 0,3450 (LANDOLT, Z. 38, 54).

Brechungsquotienten-Methode. Diese Methode lässt sich nach STOLLE (Z. 51, 484) auf die Raffinose ebenso gut anwenden wie auf Rohrzucker und andere Zuckerarten; einer ausführlichen Tabelle STOLLE's sind folgende Zahlen entnommen, die die Brechungsexponenten für 1- bis 30 procentige Hydrat- bezw. Anhydrid-Lösungen angeben:

0	1,333 10	1,333 10	16	1,354 07	1,358 21
1	1,334 48	1,334 68	17	1,355 52	1,359 87
2	1,335 56	1,336 01	18	1,356 97	1,361 53
3	1,336 83	1,337 51	19	1,358 41	1,363 19
4	1,338 10	1,339 05	20	1,359 82	1,364 85
5	1,339 41	1,340 59	21	1,361 22	1,366 55
6	1,340 73	1,342 13	22	1,362 62	1,368 26
7	1,342 04	1,343 68	23	1,364 03	1,369 96
8	1,343 35	1,345 21	24	1,365 46	1,371 66
9	1,344 64	1,346 73	25	1,366 91	1,373 36
10	1,345 94	1,348 27	26	1,368 36	1,375 07
11	1,347 23	1,349 87	27	1,369 81	1,376 77
12	1,348 57	1,351 47	28	1,371 25	1,378 47
13	1,349 92	1,353 08	29	1,372 69	1,380 17
14	1,352 18	1,354 97	30	1,374 13	1,381 87
15	1,352 63	1,356 50			

Schleimsäure-Methode. Nach dieser, von CREYDT (B. 19, 3115; Z. 37, 153) ausgearbeiteten Methode, dampft man eine 5 g Trockensubstanz enthaltende Menge des zu untersuchenden Stoffes, mit 60 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,15, in einem Becherglase von 23 mm Bodendurchmesser, auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren auf genau ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein, verrührt die erkaltete Flüssigkeit mit 0,5 g reiner trockener Schleimsäure, setzt 10 ccm Wasser zu, lässt mindestens 48 Stunden stehen und rührt dabei alle acht Stunden um, bringt am dritten Tage auf ein trockenes gewogenes Filter, wäscht mit 5 ccm, und nach völligem Ablaufen nochmals mit 5 ccm Wasser von 17 bis 20° aus, trocknet, wägt, und zieht vom Gewichte das der zugesetzten Schleimsäure wieder ab. Es gaben:

Gramm Raffinose	Gramm Schleimsäure	Proc.	Gramm Raffinose	Gramm Schleimsäure	Proc.
0,050	0,0024	4,8	0,600	0,1080	18.0
0,075	0,0056	7,5	0,700	0,1312	18.7
0,100	0,0090	9,0	0,800	0,1538	19,2
0,125	0,0148	11,8	0,900	0,1702	18,9
0,150	0,0196	13,1	1,000	0,1894	18.9
0,200	0,0246	13,2	1,250	0,2344	18.9
0,275	0,0402	14,6	1,500	0,2914	19,4
0,300	0,0544	14,8	2,000	0,4256	21.3
0,400	0,0624	15,6	2,500	0,5474	21.9
0,500	0,0828	16,2	3,750	0,8438	22.5

Trägt man die gefundenen Werthe für Schleimsäure in Gestalt einer Curve auf, so kann man umgekehrt auch für jede gefundene Menge Schleimsäure in Milligrammen (x), die zugehörige Menge Raffinose (y), Gramme Raffinose in 5 g Trockensubstanz angebend, auf der Abscissenaxe aufsuchen. Es entsprechen z. B.:

x	y	x	y	x	y	x	y
0	0,00	80	0,48	210	1,12	690	3,2[illegible]
10	0,10	90	0,53	270	1,40	750	3.48
20	0,15	100	0,57	330	1,64	810	3,60
30	0,22	110	0,61	390	1,88	870	3,88
40	0,275	120	0,65	450	2,08	930	4.12
50	0,33	130	0,69	510	2,36	990	4,36
60	0,39	140	0,74	570	2,60	1050	4.62
70	0,44	150	0,78	630	2,86	1100	5,00

Ein einheitlicher Factor zur Umrechnung der Schleimsäure auf Raffinose lässt sich nicht aufstellen.

c) Raffinose neben Rohrzucker.

Qualitativ lässt sich Raffinose durch kein bekanntes Reagens mit völliger Gewissheit neben Rohrzucker nachweisen; die meiste Sicherheit gewährt, wenigstens in vielen Fällen, die Oxydation zu Schleimsäure.

Zur Abscheidung der Raffinose in Substanz kann die Fällung mit Strontian oder Baryt dienen; die Hauptmenge des Rohrzuckers lässt sich häufig schon vorher als Strontium- oder Baryum-Monosaccharat entfernen, man kann aber auch umgekehrt zunächst den Gehalt an Raffinose anreichern, z. B. durch Extraction mit Methylalkohol. Aus dem schliesslich verbleibenden, die Zuckerarten enthaltenden Syrup, lässt sich der Rohrzucker mit heissem Alkohol ausziehen, und die Raffinose durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten.

Zur quantitativen Bestimmung von Raffinose neben Rohrzucker sind anfänglich verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, die zwar den Vorzug der Einfachheit besassen, jedoch keine oder nicht die genügende Genauigkeit bieten. Weder die Fällung aus wässeriger Lösung mit absolutem Alkohol, oder mit ammoniakalischem Bleiessig (LOPÈS, J. fabr. 30, 34), noch die aus alkoholischer Lösung mit Bleiessig liefert brauchbare Ergebnisse (PELLET und BIARD, J. fabr. 26, 22; Z. 35, 822); die Berechnung der Raffinose aus dem, bei sehr allmählichem und vorsichtigem Trocknen abgegebenen Krystallwasser, ist sehr langwierig, und nur bei reinen, bloss aus Rohrzucker und Raffinose bestehenden Krystallen anwendbar (CREYDT, Z. 38, 972); die Extraction mittelst zuckergesättigten absoluten Methylalkohols, der vor und nach dieser Operation polarisirt wird (SCHEIBLER, B. 18, 1409), ist nach GUNNING (Z. 39, 368) unzuverlässig, weil auch viel Nichtzucker, und durch diesen, wie es scheint, auch wieder Rohrzucker mit aufgelöst wird; LOTMAN's Modification (Chz. 12, 391), die Raffinose aus dem methylalkoholischen Extracte durch Bleiessig zu fällen, und erst dann zu polarisiren, führt ebenfalls zu groben Fehlern, erstens weil der Methylalkohol die Raffinose, die in unreinen Producten zum Theile in Form von Doppelsalzen ihrer Kaliumverbindung mit Kaliumsalzen organischer Säuren vorhanden ist, ohne vorherige Neu-

tralisation (mit Kaliumacetat oder Kaliumalaun) überhaupt nicht vollständig aufnimmt, und zweitens weil der Bleiessig nicht nur Raffinose, sondern zugleich auch bis zehnmal mehr Rohrzucker ausfällt (GUNNING, a. a. O.). Die von GUNNING selbst angegebenen Methoden und Formeln sind jedoch ebenfalls ungenau, da Glykose, Invertzucker, saccharinsaure Salze, und andere Nichtzuckerstoffe gleichfalls in die alkoholische Lösung übergehen (HERZFELD, Z. 42, 150), und ausserdem die Resultate bei reinen Zuckern mit 1,5, bei unreinen mit 5, bei Melassen sogar mit 12,5 zu multipliciren sind, wodurch die begangenen Fehler vervielfacht werden.

Die Schleimsäure-Methode CREYDT's (s. oben) giebt zwar bei reinen Gemischen von Rohrzucker und Raffinose bis auf 0,3 bis 0,5 Proc. stimmende Resultate, sie erfordert aber eine sehr sorgfältige Handhabung, und verlangt drei bis vier Tage Zeit, was ihrer Anwendung zu praktischen Zwecken sehr hinderlich ist; ferner stimmen, bei der Untersuchung von Zuckern, Syrupen, oder Melassen aus dem Fabrikbetriebe, die Resultate der Schleimsäuremethode oft nicht mit jenen der optischen (s. unten) überein, sondern ergeben Mehrbeträge von einigen ganzen Procenten, jedenfalls in Folge Gegenwart anderer, bei der Oxydation gleichfalls Schleimsäure liefernder Stoffe, z. B. des Galaktans, gewisser Pektinstoffe, u. s. f. (LIPPMANN, Z. 38, 654 und 1232). Auch CREYDT selbst fand dies später bestätigt (Z. 38, 974 und 979); HERZFELD hinwiederum beobachtete, dass in Gegenwart vielen organischen Nichtzuckers, sowie aus kalkreichen Producten, die Abscheidung der Schleimsäure oft selbst dann nicht gelingt, wenn mehrere Procente Raffinose zugegen sind (Z. 40, 194; 42, 150); STONE und BAIRD bestätigten dies ebenfalls (N. Z. 38, 192).

Auf optischem Wege, mittelst der CLERGET'schen Methode, suchten zuerst REICHARDT und BITTMANN (Z. 32, 764) den Rohrzucker neben Raffinose zu bestimmen, nahmen aber dabei an, dass letztere nicht invertirbar sei; da diese Voraussetzung nicht zutrifft, konnten die Ergebnisse nur mangelhafte sein, wie LIPPMANN (Z. 35, 257) nachwies. Principiell richtige Formeln stellten PELLET und BIARD auf (S. ind. 25, 505), annähernd genaue aber erst CREYDT (D. Z. 11, 757 und 13, 582; Z. 37, 153), der zugleich auch schon die meisten, für diese Anwendung des Inversionsverfahrens erforderlichen Vorsichtsmaassregeln in zutreffender Weise ermittelte. Da, nach CREYDT, für die Normalgewichte von 26,048 g Rohrzucker (Z) und 16,575 g Raffinosehydrat (R) die directen Polarisationen (P) $+ 100^{\circ}$ betragen, die Polarisationen bei

20° C. nach der Inversion (J_{20}) aber —32° bezw. +50,7°, demnach die Summen (S) 132° bezw. 49,3, und für jeden Grad der ursprünglichen Polarisation 1,32 bezw. 0,493°, so hat man bei der Untersuchung von Mischungen die Gleichungen

$$P = Z + 1{,}57\,R, \text{ und } S = 1{,}32\,Z + (1{,}57\,R).0{,}493,$$

aus denen sich

$$Z = \frac{S - 0{,}493\,P}{0{,}827} = \frac{0{,}5070\,P - J}{0{,}827}, \text{ und } R = \frac{P - Z}{1{,}57}$$

ergiebt; nach späteren Bestimmungen ist statt des Nenners 0,827 richtiger die Zahl 0,831 zu setzen. — Auf ähnliche Weise lassen sich, nach Vorgang LANDOLT's (Z. 38, 53), die Werthe für Z und R auch unmittelbar aus den, vor und nach der Inversion der Mischung beobachteten Ablenkungswinkeln α und α' herleiten, und zwar ergiebt die Rechnung, für $t = 20°$,

$$Z = \frac{1{,}06\,\alpha - 2{,}09\,\alpha'}{2{,}298}, \text{ und } R = \frac{0{,}425\,\alpha + 1{,}33\,\alpha'}{2{,}298}.$$

Eine gründliche Untersuchung des Inversionsverfahrens in seiner Anwendung auf Gemische von Rohrzucker und Raffinose stellten HERZFELD und DAMMÜLLER (Z. 38, 742) und HERZFELD (Z. 40, 194) an; geht man von den genauen, für die Normallösungen von Rohrzucker und Raffinoseanhydrid ermittelten Drehungen vor und nach der Inversion aus (+100° und —32,66°, bezw. +51,24°, für 26,048 g Saccharose und 14,065 g wasserfreier, oder 16,576 g wasserhaltiger Raffinose), invertirt genau nach HERZFELD's Vorschrift, und polarisirt bei 20° C., so hat man die Gleichungen

$$P = Z + 1{,}85\,R, \text{ und } J = -0{,}3266\,Z + (0{,}5124\,R).1{,}85,$$
$$\text{oder } J = -0{,}3266 + 0{,}9491\,R,$$

aus denen sich für Rohrzucker

$$Z = \frac{0{,}5124\,P - J}{0{,}8390},$$

und für wasserfreie Raffinose

$$R = \frac{P - Z}{1{,}852}$$

ergiebt. Nach GÉRARD (Bl. Ass. 9, 20; Z. 41, 734), sowie nach BAUMANN (Ö. 20, 965 und Z. 48, 786), lassen sich diese Ausdrücke in

$$Z = 0{,}610\,73\,P - 1{,}191\,90\,J, \text{ und } R = 0{,}5405\,(P - Z)$$

umformen, in welcher Gestalt sie leicht die Anlage von Tabellen für die meist in Betracht kommenden Werthe von P, J und Z gestatten, die dann alle sonst in jedem Einzelfalle nöthigen Rechnungen überflüssig machen. Es sind z. B. die Werthe für 1 bis 10 $\times$ 0,61073 nach BAUMANN: 0,6107, 1,2215, 1,8322, 2,4429, 3,0537, 3,6644, 4,2751, 4,8858, 5,4966, 6,1073, die Werthe für 1 bis 10 $\times$ 1,19190: 1,1919, 2,3818, 3,5757, 4,7676, 5,9595, 7,1514, 8,3433, 9,5352, 10,7271, 11,9190, und die Werthe für 1 bis 10 $\times$ 0,5405: 0,541, 1,081, 1,622, 2,162, 2,703, 3,243, 3,784, 4,324, 4,865, 5,405.

Polarisirt man die invertirte Lösung nicht bei 20°, sondern bei t^0, so rechnet man den beobachteten Werth nach der Gleichung $J_{20} = J_t + K.S.(20 - t)$ um, und setzt die so corrigirte Zahl in die obigen Formeln ein; hat man nach HERZFELD's Vorschriften gearbeitet, so beträgt die für je 1° C. stattfindende Veränderung beim Rohrzucker

$$\frac{0,50}{100 + 32,66} = 0,00377,$$

bei der Raffinose

$$\frac{0,29}{157,15 - 80,53} = 0,00378,$$

und für das Gemisch beider Zucker 0,00375, so dass man in allen Fällen mit genügender Genauigkeit $K = 0,0038$ in obige Gleichung einsetzen kann; für die Werthe $S = 5$ bis 134 und $(20 - t) = 1$ bis 9, hat BAUMANN (Ö. 20, 965; Z. 48, 784) Tabellen berechnet. Wurde eine andere als die HERZFELD'sche Arbeitsweise befolgt, so hat man

$$K = \frac{0,5}{100 - J},$$

worin J die Linksdrehung des invertirten ganzen Normalgewichtes bedeutet. Ist endlich zwar HERZFELD's Methode benutzt, aber statt des ganzen Normalgewichtes nur ein Betrag von 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 Proc. von diesem gelöst worden, so beträgt die Differenz Z_R (d. i. Zucker nach der Raffinoseformel) — P: 0,10, 0,19, 0,25, 0,28, 0,30, 0,29, 0,24, 0,24, 0,11; invertirt man das ganze Normalgewicht nebst 70 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure durch 15 bis 20 Minuten langes Erwärmen auf nur 50°, so hat man

$$Z_R = \frac{0,5124\,P - J}{0,8628},$$

und falls nur 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 Proc. des Normalgewichtes gelöst sind, beträgt $Z_R - P$: 0,21, 0,36, 0,48, 0,55, 0,57, 0,55, 0,48, 0,36, 0,21 (HAMMERSCHMIDT, Z. 40, 465; 41, 157).

Zu allgemein gültigen, einfachen Formeln gelangt man nach HERLES auch (Z. B. 13, 559; 15, 528), wenn man bedenkt, dass die Gleichung $P = Z + 1{,}85\,R$ nach der Inversion in die Gestalt

$$P' = (z + 0{,}005\,t)\,Z + 1{,}85\,R\,(r + 0{,}002\,t)$$

übergeht, wobei z und r die Inversionspolarisation für je 1° ursprünglicher Drehung bei 0° bedeuten, und t die Temperatur angiebt. Man findet hieraus

$$Z = \frac{(r + 0{,}002\,t)\,P - P'}{(r - z) - 0{,}003\,t}, \text{ und } R = \frac{P - Z}{1{,}85};$$

diese Ausdrücke enthalten keine bestimmte Inversionsconstante, sondern gestatten, die für jeden Fall als richtig befundenen Werthe einzusetzen. Nimmt man z. B. nach HERZFELD an, dass die Drehung +100°, nach der Inversion, für Rohrzucker in −32,66° bei 20° C., und für Raffinose in +51,29° übergeht, so hat man, für $t = 0°$, $z = -0{,}4266$ und $r = 0{,}4724$, also

$$Z = \frac{(0{,}4724 + 0{,}002\,t)\,P - P'}{0{,}899 - 0{,}003\,t},$$

demnach für $t = 20°$

$$Z = \frac{0{,}5124\,P - P'}{0{,}839},$$

d. i. die von HERZFELD aufgestellte Formel. Klärt man mit Bleinitrat, so wird $r = -0{,}435$, demnach

$$Z = \frac{(0{,}4724 + 0{,}002\,t)\,P - P'}{0{,}9074 - 0{,}003\,t},$$

oder für $t - 20°$

$$Z = \frac{0{,}5124\,P - P'}{0{,}8474}.$$

Zu analogen, jedoch wegen der benutzten, nur annähernd richtigen Drehungsconstanten weit ungenaueren Formeln, gelangten auch BREYER (Chz. 13, 559; Z. 39, 536), LOISEAU (Bl. Ass. 14, 350), sowie VAN EKENSTEIN (N. Z. 21, 339), welcher Letztere den LAURENT'schen Polarimeter mit dem Normalgewichte 16,26 g, und als Lösungsmittel Methylalkohol von 60 bis 70 Proc. anwandte. Noch weiter von der Richtigkeit entfernen sich die Methoden LINDET's (C. r. 109, 115), der in Gegenwart von Zinkstaub inver-

tirt, und MÉHAY's (S. ind. 38, 6), dessen Gleichungen zu ihrer Lösung viererlei Constanten und eine Interpolationstafel erfordern.

Enthalten die zu untersuchenden Producte ausser Rohrzucker und Raffinose noch andere Stoffe, wie dies bei den Zuckern, Syrupen, und Melassen des Fabrikbetriebes und des Handels der Fall ist, so hat die Anwendung der Raffinoseformel keine Berechtigung mehr, und kann keinesfalls genaue Resultate ergeben, denn einerseits ändert sich die Drehung der invertirten Lösung mit der (durch die Anwesenheit des Nichtzuckers veränderten) Concentration, andererseits besitzen die fremden Substanzen häufig selbst optische Activität, die sich unter den Bedingungen des Inversionsverfahrens zuweilen auch weiter verändert (CREYDT, D. Z. 13, 807; HERZFELD, D. Z. 13, 906 und Z. 38, 635). So z. B. wird die Raffinoseformel ganz unsicher, wenn Producte der Ueberhitzung, oder der unvollständigen Zersetzung invertirter Saccharose und Raffinose durch Kalk, in grösserer Menge vorhanden sind, da diese zumeist eine mehr oder weniger grosse, durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure nur unbedeutend veränderliche Rechtsdrehung besitzen, und sich durch ihr meist starkes, jedoch sehr wechselndes Reductionsvermögen, auch der Bestimmung mit Kupferlösung entziehen (HERZFELD, Z. 40, 266 und 48, 633; DEGENER, D. Z. 19, 1210; JESSER, Ö. 26, 828; KOYDL, Z. B. 21, 664); nach GUNNING (Bl. B. 4, 318; Z. 39, 368) und nach STROHMER (Ö. 23, 743) kommen aber auch fast oder ganz optisch-inactive Nichtzuckerstoffe vor, die erst nach der Inversion eine bedeutende Rechtsdrehung erlangen, zu denen nach STROHMER z. B. das Assamar gehört.

Wird daher die Raffinoseformel auf Zucker und Melassen des Fabrikbetriebes und Handels angewandt, so findet man auch bei Producten der reinen Rübenverarbeitung Differenzen, die bei Erstproducten 0,4 bis 0,5 Proc., bei Melassen 1 bis 3 Proc. erreichen und überschreiten können (WOHL, Z. 38, 763; LIPPMANN, D. Z. 13, 1323). Es ist demnach auch umgekehrt nicht zulässig, aus dem Auftreten derartiger Differenzen sofort auf die Gegenwart von Raffinose zu schliessen, vielmehr rühren solche Unterschiede, die nach JESSER (a. a. O.) zuweilen bis 10 Proc. betragen, ausser von den zulässigen Versuchsfehlern, in der Regel von der Anwesenheit der erwähnten Zersetzungs- und Ueberhitzungsproducte, der saccharinsauren Salze, des Dextrans, und ähnlicher hochpolarisirender Stoffe, der Amidosäuren vom Typus des Leucins und Isoleucins (EHRLICH, Z. 53, 809), sowie des in vielen

Melassen nachgewiesenen, optisch-activen, gährungsunfähigen Nichtzuckers her (HERZFELD, Z. 42, 150; AULARD, Bl. B. 6, 24; DELTOUR, Bl. B. 7, 179). Rübenzucker z. B. wird man daher erst dann als Raffinose-verdächtig betrachten dürfen, wenn die Differenz zwischen dem polarimetrisch und dem durch die Raffinoseformel ermittelten Zuckergehalte annähernd ein ganzes Procent beträgt.

Um es beim Auftreten solcher geringer Abweichungen wahrscheinlich zu machen, dass wirklich Raffinose vorliegt und kein blosser Versuchsfehler stattfand, hat SCHEIBLER (Z. 38, 644) eine Methode empfohlen, die allerdings eine Annahme in die Rechnung einführt, nämlich die, dass bei hochprocentigen Zuckern der Gehalt an organischem Nichtzucker dem an Asche mindestens gleich sei; zieht man dann von 100 den Gehalt an Wasser, Asche, und organischem Nichtzucker (dieser Annahme gemäss) ab, und betrachtet den Rest $a = x + y$, d. h. als Summe von Zucker und wasserfreier Raffinose, so ergiebt sich aus $P = x + 1{,}85\,y$: für Zucker

$$x = \frac{1{,}85\,a - P}{0{,}85},$$

und für Raffinose

$$y = a - \frac{1{,}85\,a - P}{0{,}85}.$$

Je mehr organischer Nichtzucker vorhanden ist, desto unrichtiger wird natürlich das Resultat dieser Wahrscheinlichkeitsrechnung sein.

Ob die nach der Inversion beobachtete verminderte Linksdrehung wirklich durch Gegenwart von Raffinose bedingt ist, lässt sich durch Untersuchung der invertirten Flüssigkeit mittelst FEHLING'scher Lösung controliren (HERZFELD, Z. 38, 699); die Angabe von PREUSS (Z. 38, 722), dass Gemenge invertirter Saccharose und Raffinose genau die der Summe beider Bestandtheile entsprechende Kupfermenge ausscheiden, ist jedoch nicht richtig, es findet vielmehr, nach BAUMANN (Ö. 20, 962; Z. 48, 780), eine gegenseitige Beeinflussung der Bestandtheile statt, in Folge deren stets weniger als die berechnete Menge Kupfer ausfällt, und die deshalb berücksichtigt werden muss. Enthält dann die Substanz x Proc. Zucker und y Proc. wasserfreier Raffinose, so hat man

$$P_1 = -0{,}3266\,x + 0{,}9491\,y$$

als Drehung nach der Inversion; zur Kupferbestimmung nach HERZFELD's Methode gelangen 0,1628 g Substanz, also ist

$$\mathrm{Cu} = \frac{0{,}1628\,F_1}{100}\,x + \frac{0{,}1628\,F_2}{100}\,y,$$

woraus sich

$$x = \frac{582{,}98\,\mathrm{Cu} - P_1 \,.\, F_2}{0{,}9491\,F_1 + 0{,}3266\,F_2}$$

und

$$y = 1{,}054\,P_1 + 0{,}344\,x,$$

oder für Raffinosehydrat

$$y = (1{,}054\,P_1 + 0{,}344\,x)\,.\,1{,}178$$

ergiebt. Führt man die mittelst Gemischen bekannter Zusammensetzung ermittelten Factoren F_1 und F_2 in diese Gleichungen ein, so berechnet sich für Cu = 150 mg, $x = 248{,}1\,\mathrm{Cu} - 0{,}605\,P_1$, und für Cu = 160, 170, 180, 190, 200 mg, hat man statt des Coëfficienten 248,1 einzusetzen: 248,4, 248,7, 249,2, 249,7, 250,0, und statt 0,605 den Coëfficienten 0,604. Für Cu = 120, 130, 140, 150, und 210, 220, 230 betragen die Coëfficienten nach SCHMIDT (Ö. 31, 1106) 247,0, 247,4, 247,7, 248,0 und 250,4, 251,2, 251,7 bezw. 0,608, 0,607, 0,606, 0,605 und 0,605, 0,606, 0,607.

Was die Klärung unreiner Lösungen mit Bleiessig oder Bleinitrat anbelangt, so ist auf das hinsichtlich der Klärung unreiner Zuckerlösungen vor Anwendung der Inversionsmethode Gesagte zu verweisen; gelangt Bleinitrat zur Anwendung, so sollen stets die ursprüngliche und die invertirte Lösung mit diesem Mittel behandelt werden (HERLES, Z. B. 21, 189), und nicht nur die letztere, wie dies noch NEUMANN empfahl (Z. B. 21, 183).

DAVOLL erhielt mittelst Bleinitrat stets zu niedrige Resultate, und empfiehlt (nach vollzogener Inversion der Lösung), bei 69° 1 g Zinkstaub drei bis vier Minuten einwirken zu lassen (Z. 53, 1041); es erfolgt starke Entfärbung, und das Ergebniss stimmt stets genau mit dem nach der HERZFELD'schen Vorschrift zu erhaltenden überein (was bei der oben erwähnten Klärung mit Zinkstaub nach LINDET's Methode nicht der Fall ist).

Zusätze von Knochenkohle oder Blutkohle wären am besten ganz zu vermeiden, um so mehr, als für sehr dunkle Lösungen oft selbst grosse Mengen nicht genügen (HINZE, D. Z. 25, 1830); auch treten nach REINHARDT (Z. 52, 114) bedeutende Fehler in Folge von Absorptionserscheinungen zu Tage, indem die Kohle einerseits Invertzucker aufnimmt, was die Linksdrehung vermindert, andererseits aber auch rechtsdrehende Melibiose, was sie vermehrt; bei weniger als etwa 2,5 Proc. Raffinosegehalt wird

daher in der Regel zu wenig Rohrzucker und zu viel Raffinose gefunden, bei mehr als 2,5 Proc. Raffinosegehalt aber zu viel Rohrzucker und zu wenig Raffinose, z. B. bei Restmelassen der Strontian-Entzuckerung bis + 1,6 bezw. — 0,9 Proc. Nach WISKE (Z. 52, 945) ist die Absorption des Invertzuckers relativ gering, und bedingt, da die Wirkungen von Glykose und Fruktose sich annähernd aufheben, keine merkliche Differenz; die Absorption der Melibiose ist aber erheblich, und muss, da die Klärung mit Kohle, wie auch STIFT fand (Ö. 25, 658), in den meisten Fällen unentbehrlich ist, corrigirt werden. Lässt man auf eine das halbe Normalgewicht enthaltende Lösung 3 g reinster Kohle fünf Minuten einwirken, so hat man, etwa von 3 Proc. Raffinosegehalt an, und unabhängig von der Höhe des Rohrzuckergehaltes, von der nach der Inversion gefundenen Linksdrehung für jedes Procent Raffinose 0,1° abzusetzen, wodurch der Fehler erfahrungsgemäss in für praktische Zwecke genügender Weise angeglichen wird.

d) Raffinose neben Rohrzucker und Invertzucker.

Zur Bestimmung von Raffinose neben Rohrzucker und Invertzucker hat WORTMANN (Z. 39, 767) eine Methode ausgearbeitet, die auf folgenden Erwägungen beruht: Bezeichnet P die directe und P' die Inversions-Polarisation des Normalgewichtes (26,048 g) bei 20°, und $N = \frac{Cu \,.\, 47}{q}$ den zunächst annähernd bestimmten Invertzuckergehalt (wobei q die angewandte Substanzmenge, und 47 den Durchschnittsfactor der MEISSL'schen Tabelle bedeutet), ist ferner die Linksdrehung von 26,048 g Invertzucker — 31,03°, also der Drehungsfactor für Invertzucker 0,3103, so gelten die Gleichungen

$$P = Z + 1{,}85\,R - 0{,}3103\,N,$$

und

$$P' = -\,0{,}3266\,Z + 0{,}9598\,R - 0{,}3103\,N.$$

Aus diesen ergiebt sich

$$Z = \frac{0{,}9598\,P - 1{,}85\;P' - 0{,}277\,N}{1{,}5648},$$

und

$$R = \frac{P - Z + 0{,}3103\,N}{1{,}85};$$

die von Saccharose und Raffinose zusammen hervorgerufene Drehung $P - 1,85\,R$ dient in bekannter Weise zur Ermittelung des MEISSL'schen Factors, und den mit dessen Hülfe berechneten genauen Werth J des Invertzuckergehaltes setzt man in obigen Formeln statt N ein, und erhält so auch die genauen Zahlen für Z und R.

Bei Gegenwart grösserer Mengen Invertzucker soll man nach PELLET (Bl. Ass. 15, 610) besser thun, als Durchschnittsfactor 51 statt 47 anzuwenden; die von ihm und RAZCKOWSKY berechneten Tabellen (Bl. Ass. 15, 660) sind jedoch unbrauchbar, da ihnen unzutreffende Werthe des Drehungs- und Reductions-Vermögens zu Grunde gelegt wurden.

Die weiter oben (im Absatze c) beschriebene Methode BAUMANN's (Ö. 20, 962; Z. 48, 779) lässt sich für den vorliegenden Fall ebenfalls anwenden, nur wird x nicht bloss den Gehalt an Rohrzucker, sondern zugleich auch den an Invertzucker (als Rohrzucker berechnet) umfassen; um den Rohrzucker allein zu ermitteln, bestimmt man den Invertzucker direct nach dem Verfahren von MEISSL und HILLER, und benutzt dabei zur Berechnung des Factors F den schon bekannten Gesammtzuckergehalt.

Ein Vorschlag PELLET's (Bl. Ass. 8, 623; 15, 612), den Invertzucker durch Kochen mit Kali zu zerstören, und die Lösung dann nach der Inversionsmethode zu untersuchen, ist nicht empfehlenswerth, da bei der Zerstörung des Invertzuckers häufig optisch-active Substanzen zurückbleiben, denen schwerlich das unter allen Umständen constante Rotationsvermögen zukommen dürfte, das ihnen PELLET, ohne genügende Beweise zu erbringen, zuschreibt.

Zur Analyse von Substanzen, die, wie angeblich gewisse Fabrikproducte, neben Raffinose, Rohrzucker, und Invertzucker, auch noch einen Ueberschuss freier Glykose enthalten, empfahl GRZYBOWSKI (D. Z. 28, 1929) eine Methode, die darauf beruht, die reducirenden Zucker durch Kochen mit Barythydrat zu zerstören, dann die Raffinose wie üblich zu bestimmen, und aus ihrer Menge, und aus der Drehung der ursprünglichen und der invertirten Lösung, die Menge des Rohrzuckers zu berechnen. Die Rechtsdrehung, die, nach Abzug der dem Zucker und der Raffinose entsprechenden Rotation vom Betrage der ursprünglichen Rotation, noch übrig bleibt, entspricht jener Menge Glykose, die im Ueberschusse (d. h. über ein optisch-inactives Gemenge von 1 Theile Glykose + 2,5685 Theilen Invertzucker hinaus) vorhanden ist,

und wird auf Glykose *G* berechnet. Die von der ursprünglichen Lösung reducirte Kupfermenge, vermindert um jene, die *G* entspricht, rührt von Glykose und Invertzucker her, und wird (deren ungleichem Reductions-Vermögen gemäss) im Verhältnisse 1:2,47 auf diese vertheilt; die so berechnete Glykosemenge *G'* wird zu *G* addirt. — Es erübrigt, auf die mannigfachen Fehlerquellen dieses Verfahrens hinzuweisen, um so mehr, als in der Praxis Lösungen kaum vorkommen dürften, die nur den Glykoserest zerstörten Rohrzuckers enthalten, während die Fruktose gänzlich, und ohne optisch-active Derivate zu hinterlassen, zersetzt ist.

e) Raffinose neben anderen Substanzen.

Zur Bestimmung von Raffinose neben Rohrzucker und Saccharin haben Pellet und Biard (S. ind. 25, 505), eine Methode ausgearbeitet, die auf der Unveränderlichkeit des Saccharins unter den Bedingungen der Inversion beruht; doch machen schon kleine Beobachtungsfehler die Resultate in hohem Maasse ungenau.

Eine quantitative Bestimmung der Raffinose neben Traubenzucker und Dextrin, z. B. in mit Stärkesyrup versetzten Melassen, ist nach der optischen Methode nicht, und nach der Schleimsäuremethode nur annährend, und bloss bei Gegenwart grösserer Raffinosemengen möglich; der qualitative Nachweis gelingt am sichersten durch Abscheidung der Raffinose mittelst Strontianhydrat (Herzfeld, Z. 42, 150).

In Mischungen verschiedener Zucker, Dextrine, Extractivstoffe, u. dergl., wie sie z. B. in Bieren und Bierwürzen vorliegen, lässt sich, nach Bau (Chz. 18, 1794; 21, 188; N. Z. 41, 68), die Raffinose ziemlich sicher auf Grund ihrer Eigenschaft bestimmen, von Unterhefen vollständig, von Oberhefen aber nur theilweise vergohren zu werden; was die Auswahl dieser Hefen betrifft, so kann auf das weiter oben Erörterte verwiesen werden. Man vertheilt die 10- bis 12procentige Lösung der Substanz, wenn nöthig unter Zusatz von Nährstoffen, in vier 300 cmm-Flaschen, wägt diese, verschliesst sie keimdicht mit Watte, sterilisirt, und impft je zwei von ihnen mit einer Reincultur von Unter- bezw. von Oberhefe, z. B. von Sacchar. cerev. Frohberg; nach vollständiger Vergährung bei 25° öffnet man je eine Probeflasche, ergänzt mit Wasser bis zum ursprünglichen Gewichte, filtrirt oder centrifugirt die Hefe ab, vergleicht die Endvergährungsgrade und die Extract-

Gehalte, bestimmt den Gehalt an Melibiose nach der Polarisations- und Reductions-Methode, und stellt, um sicher zu gehen, das Osazon der Melibiose dar. Die mit Unterhefe vergohrene Lösung dient zum Vergleiche und zur Controle; die beiden übrigen Probeflaschen lässt man noch einige Tage stehen, und überzeugt sich dann, ob keine weitere Veränderung mehr eingetreten ist. Die Menge der so bestimmten Melibiose, multiplicirt mit 1,737, ergiebt jene der ursprünglich vorhandenen krystallisirten Raffinose.

Diese Methode ist für alle Lösungen anwendbar, die keine antiseptischen Stoffe enthalten, also z. B. nicht unmittelbar für stark alkalische Melassen, oder für solche, in denen sich flüchtige Fettsäuren, der Hefe schädliche Bacterien, u. dergl. vorfinden; vertreibt man die Fettsäuren und tödtet die Bacterien ab, was durch Kochen mit Citronensäure geschehen kann, so wird sie auch für diese Melassen brauchbar, aber die lange Zeitdauer von 10 bis 14 Tagen, die ohnehin schon ihren wesentlichen Nachtheil darstellt, ist dann meistens noch weiterer Ausdehnung bedürftig. Dass die Anwesenheit von Galaktose zur Fehlerquelle werden könne, wie FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) vermutheten, ist nach BAU nicht zu befürchten.

B. Die Melecitose (Melecitriose).

Die Melecitose wurde, nachdem sie schon von BONASTRE (J. ph. II, 19, 443) beobachtet worden war, von BERTHELOT (A. ch. III, 46, 87; 55, 282) in der Manna von Pinus larix, von VILLIERS (C. r. 84, 35), MARKOWNIKOFF (S. 1885, 943), RABY (Dissert. 1889), ALECHIN (A. ch. VI, 18, 532; Bl. II, 46, 824), und ORLOW (Chz. 21, 953) in der Turkestan-Manna, dem sogen. Terendjabin (herrührend von Alhagi Maurorum), und von MAQUENNE (C. r. 117, 127) im Honigthau der Linde aufgefunden; 100 kg Lindenblätter ergeben bis 100 g Melecitose. Nach BONDIER (Bl. Ass. 14, 755) kommt sie auch in den Excreten gewisser Blattläuse vor.

Zur Darstellung dieser Zuckerart zieht man die Manna mit vier Theilen lauem Wasser aus, und lässt den filtrirten und eingedickten Extract drei bis vier Tage stehen; das Rohproduct löst man in wenig heissem Wasser, setzt 1 Vol. starken Alkohol zu, filtrirt die aufgekochte Flüssigkeit noch heiss, lässt erkalten, und reinigt die Krystalle noch mehrmals auf die nämliche Weise (ALECHIN, a. a. O.).

Die **Melecitose** hat nicht, wie BERTHELOT annahm, die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, sondern ihre Formel, die auch die Moleculargrösse richtig wiedergiebt, ist nach ALECHIN $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. Dieses **Hydrat**, dessen specifisches Gewicht PIONCHON 1,5565 fand (C. r. 124, 1523), **krystallisirt** in kleinen, glänzenden, harten, schwach süssen Nadeln, die nach BERTHELOT monoklin sind ($0\,P$: $\infty P = 92^0\ 40'$; ∞P: $\infty P = 86^0\ 44'$), nach ALECHIN aber rhombisch; die Krystalle verwittern an der Luft, zersetzen sich bei raschem Erhitzen gegen 200°, geben aber bei allmählichem, vorsichtigem Erwärmen alles Krystallwasser ohne Zersetzung ab. Es verbleibt dann das **Anhydrid** $C_{18}H_{32}O_{16}$, das man aus heisser, concentrirter, wässeriger, sowie aus stark alkoholischer Lösung auch direct krystallisirt erhalten kann; es bildet ein zartes, weisses Krystallpulver oder durchsichtige Blättchen vom specifischen Gewicht 1,54 bei 17,5°, die, rasch erhitzt, nicht ganz constant bei 148 bis 150° schmelzen. Wie es scheint, existirt auch noch ein zweites Hydrat, $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O$.

In Wasser **löst** sich die Melecitose leicht (1 Theil Anhydrid erfordert bei 17,5° 2,73 Theile, bei 100° 0,32 Theile), in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol wenig, und in Aether gar nicht. Das **Drehungsvermögen** beträgt, für das Anhydrid nach BERTHELOT $\alpha_j = +94{,}1^0$, nach VILLIERS $\alpha_D = +88^0\ 51'$, nach BOURQUELOT und HÉRISSEY (J. ph. VI, 4, 385) für $p = 2{,}448$ $\alpha_D = +88{,}15$, und nach MAQUENNE, bei $c = 10$, $\alpha_D = +88{,}65$ bis $+88{,}80$; für Lösungen mit p Proc. des Hydrates fand ALECHIN $\alpha_D = +83{,}0 + 0{,}070\,14\,p^0$.

Die **Verbrennungswärme** bestimmten STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) bei constantem Volum zu 3913,7 cal. für 1 g und 2043,0 Cal. für 1 g-Mol., und die **Bildungswärme** zu 822 Cal.

Der alkoholischen **Gährung** mit Hefe ist die Melecitose nach BERTHELOT und ALECHIN nicht fähig; der Ananashefe genannte Schimmelpilz KAYSER's (C. 92, 483) vergährt sie, dagegen hydrolysirt Aspergillus niger nur allmählich (bei 50° C.) zu Glykose und Turanose (s. diese), vermag aber letzteren Zucker nicht weiter zu verändern.

Alkalien und FEHLING'sche Lösung wirken auf Melecitose nicht ein, concentrirte Schwefelsäure verkohlt sie, Salpetersäure liefert allein Oxalsäure, und bei andauerndem langen Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht ausschliesslich **d-Glykose** (BERTHELOT, a. a. O.). Wie indess ALECHIN fand,

verläuft der Inversionsvorgang in zwei deutlich unterscheidbaren Phasen; beim Stehen mit kalter 20procentiger Salzsäure, oder beim Erwärmen mit einprocentiger Schwefelsäure, zerfällt die Melecitose zunächst ziemlich rasch gemäss der Gleichung

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}$$

in Traubenzucker und Turanose (s. diese), und die Rotation der Lösung fällt dabei nur auf etwa $+63^0$; erst bei weiterem andauernden Kochen wird dann auch die Turanose invertirt, so dass schliesslich die Drehung auf $+51^0$ sinkt, d. h. auf die des Traubenzuckers. Davon, dass dieser allein in der Endlösung vorhanden ist, kann man sich, nach MAQUENNE (a. a. O.), leicht durch Darstellung des Osazones überzeugen. — Die Wärmetönung bei vollständiger Inversion beträgt nach STOHMANN und LANGBEIN (a. a. O.) $+21{,}9$ Cal.

Durch erschöpfendes Acetyliren der Melecitose erhielt ALECHIN ein Hendekacetat $C_{18}H_{21}(C_2H_3O)_{11}O_{16}$; es krystallisirt aus einem Gemische von Alkohol und Essigester in grossen monoklinen Prismen vom Smp. 170⁰ und vom specifischen Gewichte 1,32, schmeckt sehr bitter, wirkt nicht reducirend, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Essigester, und Benzol leicht löslich, und zeigt für $c = 0{,}6243$ in Benzollösung $\alpha_D^{20} = +110{,}44$.

Doppelverbindungen der Melecitose mit den Alkalichloriden vermochte ALECHIN nicht darzustellen.

C. Die Gentianose.

Die Gentianose findet sich nach MEYER (H. 6, 135) im Wurzelsafte von Gentiana lutea, nach BOURQUELOT und NARDIN (C. r. 126, 280) auch in dem anderer Gentiana-Arten, und wird am besten isolirt, indem man die zerkleinerten frischen Wurzeln 20 bis 25 Minuten unter Rückflusskühlung mit Alkohol von 95 Proc. auskocht, hierauf abpresst, aus dem Filtrate den Alkohol abdestillirt, es nach dem Neutralisiren mit Kreide nochmals filtrirt und auf dem Wasserbade zum Syrup eindickt; man löst diesen in zwei Theilen Wasser, fügt 4,5 Theile Alkohol von 95 Proc. hinzu, decantirt nach 12 bis 14 Stunden von dem ausgefallenen Schleime, lässt 14 Tage ruhig stehen, und krystallisirt schliesslich aus Alkohol von 95 Proc. um. Aus älteren Wurzeln, oder längere Zeit aufbewahrten Pulvern und wässerigen Extracten kann man keine Gentianose mehr erhalten, da sie allmählich

durch ein specifisches Enzym zu d-Fruktose und Gentiobiose (s. diese) hydrolysirt wird (Bourquelot und Hérissey, J. ph. VI, 16, 513).

Nach Meyer (a. a. O.), Bourquelot und Nardin (a. a. O.), sowie Bourquelot und Hérissey (C. r. 132, 571) krystallisirt die Gentianose in weissen, schwach süss schmeckenden Plättchen oder Täfelchen vom Smp. 209 bis 210°; sie ist krystallwasserfrei, und besitzt die Zusammensetzung und Moleculargrösse $C_{18}H_{32}O_{16}$; in kaltem Wasser ist sie leicht löslich, in heissem Weingeist etwas, in starkem Alkohol und in Aether gar nicht. Sofort nach dem Lösen ist Rechtsdrehung, $\alpha_D = +31{,}25$ bis $+33{,}4^0$ vorhanden, die nach dem Aufkochen auf $+65{,}7^0$ steigt (Meyer, a. a. O).

Durch Hydrolyse mit Schwefelsäure von 3 Proc. wird die Gentianose völlig in 3 Mol. Monosen zerlegt, nämlich 2 Mol. d-Glykose und 1 Mol. d-Fruktose; sehr verdünnte Säure (0,002 Proc.) liefert hingegen nur d-Fruktose und Gentiobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Bourquelot und Hérissey, a. a. O.).

Hefe vergährt die Gentianose bloss zu einem Drittel, da das Hefen-Invertin sie nur zu d-Fruktose und Gentiobiose zu hydrolysiren, diese aber nicht weiter zu verändern vermag (Bourquelot, C. r. 126, 1045; 133, 690; 135, 399); hingegen scheidet Aspergillus niger ein Enzym aus, das die Gentianose völlig in 3 Mol. Monosen zerlegt, und kann sie daher auch vollkommen vergähren (Bourquelot und Hérissey, C. r. 132, 571). Diastase verändert die Gentianose nicht, ebensowenig Emulsin; da letzteres aber die Gentiobiose hydrolysirt, so kann Gentianose, in Gegenwart von Emulsin, durch Hefe völlig vergohren werden (Bourquelot und Hérissey, C. r. 135, 399). Angeblich soll das Emulsin zuweilen von Spuren eines Enzymes begleitet werden, das Gentianose in d-Glykose und Rohrzucker zu zerlegen vermag (Bourquelot, J. ph. VI, 16, 417).

Gentianose wirkt nicht reducirend, das Product ihrer Hydrolyse aber, das Linksdrehung von etwa $\alpha_D = -20{,}2^0$ zeigt, ungefähr ebenso stark wie Traubenzucker (Meyer, a. a. O.).

D. Die Laktosinose (Laktosin).

Die Laktosinose wurde von Meyer (B. 17, 685) in den Wurzeln der Silene vulgaris und anderer Cariophyllaceen entdeckt, von Kobert und Pachorukoff (C. 90b, 515) auch in der Quillajarinde, und von Schulz (C. 93, 302) in Saponaria rubra

nachgewiesen, — wobei aber nach MEILLÈRE (Bl. III, 25, 141) und HOFFMANN (B. 36, 2731) Verwechslung mit Rohrzucker nicht ausgeschlossen ist; sie wird dargestellt, indem man den ausgepressten Saft fractionirt mit Alkohol fällt, die wässerige Lösung des Niederschlages mit Bleiessig klärt, das Filtrat mit ammoniakalischem Bleizucker versetzt, die Bleiverbindung des Zuckers durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das concentrirte Filtrat mit Alkohol fällt, und die über Schwefelsäure und zuletzt bei 110° getrocknete amorphe Masse ein bis drei Tage mit einer zur Auflösung des Ganzen unzureichenden Menge 80 procentigen Alkohols unter Rückflusskühlung kocht.

Beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich die Laktosinose in kleinen, glänzenden Krystallen ab, die, über Schwefelsäure getrocknet, der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ oder $C_{36}H_{64}O_{32}$ entsprechen, und sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol von 50 Proc., und schwer in heissem Alkohol von 80 Proc. lösen (in 350 Theilen); die concentrirte wässerige Lösung ist dickflüssig und klebrig, und zeigt eine, mit der Temperatur wenig veränderliche Rechtsdrehung, $\alpha_D^{6} = +211{,}7^0$. Bei 110° getrocknet, wird die Laktosinose amorph, und die Drehung der Substanz, deren Zusammensetzung $C_{36}H_{62}O_{31}$ zu sein scheint, beträgt nur +190, oder selbst bloss +168°; durch Eindunsten einer stark concentrirten wässerigen Lösung über Schwefelsäure erhält man ebenfalls eine amorphe, glasige, leicht zerreibliche Masse.

Die krystallisirte Laktosinose wird durch Alkalien oder Kalkwasser nicht angegriffen, und wirkt bei kurzem Kochen mit FEHLING'scher Lösung gar nicht, bei längerem Kochen (sieben Minuten) sehr schwach reducirend. Salpetersäure oxydirt sie. und giebt dabei viel Schleimsäure; kocht man einen Theil Laktosinose in einprocentiger Lösung mit einem Theile concentrirter Schwefelsäure vier Stunden unter Rückflusskühlung, so tritt Inversion ein, die in der ersten Stunde bis zu etwa 50 Proc., dann aber nur langsam fortschreitet, wobei die Rotation auf $\alpha_D^{15} = +48{,}9^0$ sinkt. Producte der Hydrolyse sind etwa 45 Proc. d-Galaktose, ein rechtsdrehender, krystallisirbarer, in heissem Alkohol von 95 Proc. löslicher, und ein darin unlöslicher (linksdrehender) Zucker.

In alkoholischer Lösung giebt die Laktosinose Verbindungen mit den Alkalien und Erdalkalien; mit Bleiessig liefert sie in alkoholischer, mit ammoniakalischem Bleiessig auch in wässeriger

Lösung eine Bleiverbindung, während Bleiessig in wässeriger, und Bleizucker in wässeriger und alkoholischer Lösung keine Fällung bewirken.

E. Die Sekalose.

Die Sekalose (früher β-Lävulin genannt) findet sich nach SCHULZE und FRANKFURT (B. 27, 65 und 3525; H. 22, 511), sowie nach JESSEN-HANSEN (Chz. 21, R. 78) zu 2 bis 3 Proc. im unreifen Roggen, sowie in bedeutender, jene der übrigen Zucker oft um das Zwanzigfache übersteigender Menge in grünen Hafer- und Raygras-Pflanzen vor der Zeit der Aehrenbildung (SCHULZE, H. 27, 248 und 287).

Aus den alkoholischen Extracten mittelst Strontianhydrat gefällt, und ähnlich wie Stachyose gereinigt (s. unten), bildet sie (über Schwefelsäure getrocknet) ein schneeweisses, hygroskopisches Pulver, anscheinend der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ entsprechend, das sich sehr leicht in Wasser löst; aus der concentrirten wässerigen Lösung fällt Alkohol ein Hydrat, das in mikroskopischen, weissen Prismen krystallisirt, und im trockenen Wasserstoffstrome erwärmt das Krystallwasser bei 100° ohne jede Zersetzung vollkommen abgiebt (SCHULZE, Chz. 26, 7). In wässeriger Lösung ist Linksdrehung vorhanden, die SCHULZE für verschiedene Präparate $\alpha_D = -28{,}6$ bis $-31{,}7$ fand ($c = 10$).

Die Hydrolyse der Sekalose durch verdünnte Säuren, die schon bei 80° sehr leicht erfolgt, liefert ausschliesslich d-Fruktose; durch Hefe und Hefeninvertin wird sie nicht veranlasst (SCHULZE, H. 20, 511).

Sekalose wirkt nicht reducirend, und giebt mit Resorcin und Salzsäure starke Fruktose-Reaction (SCHULZE, a. a. O.).

F. Das Manna-Trisaccharid (Mannino-Trisaccharid).

Das Manna-Trisaccharid findet sich nach TANRET (C. r. 134, 1586; Bl. III, 27, 947) im Eschenmanna, und zwar zu etwa 6 Proc. in den Körnern, und zu etwa 16 Proc. in den Thränen; um es darzustellen, entfernt man den Mannit, der 40 bis 60 Proc. der Gesammtsubstanz bildet, durch Krystallisation aus Alkohol von 70 Proc., bringt die Mutterlauge zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit kochendem Alkohol von 95 Proc., und sodann mit solchem von 85 Proc. so lange, bis der Rest eine Rotation von

etwa $\alpha_D = +140^0$ zeigt, krystallisirt um, fällt die Lösung fractionirt mit Barythydrat und Alkohol, zerlegt die Barytverbindungen, und reinigt durch wiederholte Krystallisation, wobei man einerseits Manna-Tetrasaccharid (Stachyose) erhält (s. unten), andererseits Manna-Trisaccharid.

Aus Stachyose (s. diese) kann man durch vierstündiges Erhitzen mit 20procentiger Essigsäure auf 100^0 ebenfalls Manna-Trisaccharid abspalten.

Manna-Trisaccharid, $C_{18}H_{32}O_{16}$, ist eine schneeweisse, schwach süsse Substanz, und krystallisirt aus heissem absolutem Alkohol in kleinen, schwach doppeltbrechenden Körnern, die sehr hygroskopisch sind, bei 140^0 erweichen, und bei 150^0 schmelzen; sie löst sich leicht in Wasser, bei 15^0 in 60 Theilen Alkohol von 85 Proc. und in 130 Theilen von 90 Proc., bei 78^0 in 200 Theilen absolutem Alkohol, bei 25^0 in 35 Theilen absolutem Methylalkohol, und leicht in siedendem absolutem Methylalkohol. Das Drehungsvermögen ist $\alpha_D = +167^0$.

Bei der Oxydation mit Brom entsteht die einbasische Mannatrionsäure, $C_{18}H_{32}O_{17}$, die beim Erwärmen mit verdünnten Säuren 2 Mol. d-Galaktose und 1 Mol. d-Glykonsäure liefert, woraus hervorgeht, dass die Aldehydgruppe des Mannatrisaccharides, deren Oxydation zur Mannatrionsäure führt, dem Glykosenreste angehört; die Säure schmeckt gleichzeitig schwach süss und sauer, liefert nur amorphe Salze, und geht beim Eindampfen in das Lakton über, wobei die ursprüngliche Drehung, $\alpha_D = +157{,}7^0$, auf etwa $\alpha_D = +138{,}7^0$ fällt. — Die Hydrolyse des Mannatrisaccharides ergiebt 1 Mol. d-Glykose und 2 Mol. d-Galaktose.

Der Gährung mit Hefe unterliegt diese Zuckerart nur sehr langsam; ob vollständig, und ob unter totaler Inversion, ist bisher nicht untersucht.

Mannatrisaccharid-Dodekacetat, $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)_{12}O_{16}$, ist eine amorphe, bei 105^0 erweichende, in Wasser kaum lösliche Masse, und zeigt, in Alkohol von 95 Proc., bezw. in Essigsäure gelöst, $\alpha_D = +135^0$ bezw. $+131^0$.

Mannatrisaccharid-Phenyl-Hydrazon ist eine gelbliche, amorphe, in Wasser und Alkohol leicht, in Essigester kaum lösliche Masse, und zeigt $\alpha_D = +21^0$.

Mannatrisaccharid-Phenyl-Osazon krystallisirt in kugeligen Aggregaten mikroskopischer Nadeln vom Smp. 122^0, und löst sich ziemlich leicht in Wasser.

Mannatrisaccharid-Baryum und -Blei, $C_{18}H_{32}O_{16}.BaO$

und $C_{18}H_{24}Pb_4O_{16}$, werden durch Barythydrat und Alkohol, bezw. durch ammoniakalischen Bleiessig, als weisse, unlösliche Niederschläge gefällt.

Mannatrisaccharid reducirt FEHLING'sche Lösung, und zwar etwa ein Drittel so stark wie Traubenzucker.

G. Das Amylo-Trisaccharid.

Durch Einwirkung von Diastase (aus bei höherer Temperatur bereitetem Braumalze) auf Stärke, wollen LING und BAKER (Chz. 19, 236) neben d-Glykose ein Trisaccharid $C_{18}H_{32}O_{16}$ erhalten haben, das der Isomaltose sehr ähnlich ist, jedoch ein in feinen gelben Nadeln vom Smp. 150 bis 153° krystallisirendes Phenyl-Osazon liefert, dessen Analyse die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ bestätigt. Mittelst nach LINTNER's Vorschrift dargestellter Diastase wurde dieser Zucker nicht erhalten, sondern hauptsächlich ein Dextrin (?) $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$, das eine mikro-krystallinische, sehr hygroskopische Masse bildet, die Drehung $\alpha_D = +143^0$ besitzt, etwa so stark reducirt wie 81,5 Theile Maltose, nicht oder kaum gährungsfähig ist, durch Diastase weiterhin in d-Glykose übergeführt wird, beim Acetyliren etwa 50 Proc. Maltose-Octacetat ergiebt, und mit Phenylhydrazin zwei Osazone entstehen lässt, deren eines, das die Hauptmenge ausmacht, bei 182 bis 185°, das andere bei 145 bis 152° schmilzt. Unter diesen Umständen erscheint es nicht ausgeschlossen, dass auch die Substanz $C_{18}H_{32}O_{16}$ kein Zucker, sondern ein Dextrin ist; es sei diesbezüglich nur an das von GRIMAUX und LEFÈVRE bei der Einwirkung starker Mineralsäuren auf Glykose beobachtete Dextrin $C_{18}H_{32}O_{16}$ erinnert (C. r. 103, 146). Nach LINTNER (C. 95, 742) ist es aber auch nicht unmöglich, dass zwar ein Zucker $C_{18}H_{32}O_{16}$ vorliegt, dass er jedoch nicht aus der Stärke durch Diastase, sondern aus Dextrin durch ein der Malto-Glykase ähnliches Enzym abgespalten wurde. LING und BAKER bezweifeln gelegentlich einer späteren Arbeit (N. 72, 45) selbst die Existenz des Amylotrisaccharides, ohne jedoch ihre älteren Angaben geradezu zurückzunehmen.

VIERTER THEIL.

TETRASACCHARIDE.

A. Die Stachyose (Manna-Tetrasaccharid).

Unter dem Namen Manna-Tetrose, richtiger Manna-Tetrasaccharid, beschrieb, als ersten Repräsentanten der Classe der Tetrasaccharide, zuerst TANRET (C. r. 134, 1586; Bl. III, 27, 947) einen Zucker, den er, wie schon oben erwähnt, in den Mutterlaugen der Eschenmanna auffand, und, durch fractionirtes Fällen als Baryumverbindung und wiederholtes Umkrystallisiren, von dem ihn stets begleitenden Manna-Trisaccharide trennte. Als identisch mit diesem Tetrasaccharide erwies er später (C. r. 136, 1569) den Stachyose genannten Zucker, den PLANTA (L. V. 25, 473) anfangs als ein Galaktan angesehen hatte, während ihn später SCHULZE und PLANTA (B. 23, 1692 und 24, 2705; L. V. 40, 277 und 41, 123) als Trisaccharid betrachteten, ohne indessen diese Ansicht als bestimmt bewiesen hinzustellen.

Die genannten Forscher isolirten die Stachyose aus den Wurzelknollen von Stachys tuberifera, in denen bezw. in deren Trockensubstanz, sie zu 14,16 bezw. 73,07 Proc., und nach STROHMER und STIFT (Ö. 20, 895) zu 13,92 bezw. 63,50 Proc. vorkommt; angeblich soll sie in ihnen durch Umbildung von Stärke entstehen (HANAUSEK, C. 94, 518).

Zur Darstellung dieses Zuckers reinigt man den ausgepressten Wurzelsaft mit Bleiessig und Quecksilbernitrat, neutralisirt (nach dem Ausfällen des Bleies und Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff) mit Ammoniak, concentrirt auf dem Wasserbade zum Syrup, giesst diesen in Weingeist, behandelt die in Wasser aufgelöste Fällung mit Phosphorwolframsäure, concentrirt das Filtrat, und giesst es in absoluten Alkohol; die ausgeschiedenen weissen Flocken löst man in Wasser, fällt abermals mit Alkohol, u. s. f., und giesst schliesslich die eingedickte wässerige Lösung

in so viel Alkohol, dass die Flüssigkeit 91 Proc. von diesem enthält; dabei fällt ein Theil der Stachyose sofort aus, während sich der Rest aus der filtrirten Lösung nach einigen Wochen krystallinisch absondert. Hat man einmal fertige Krystalle, so kann man diese in die concentrirte wässerige Lösung des Zuckers einrühren, die dann bald zu einem Brei mikroskopischer, weisser Krystalle erstarrt.

Als Zusammensetzung der Stachyose gaben SCHULZE und PLANTA (B. 24, 2705) und SCHULZE (L. V. 55, 419) $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ an, welche Formel auch am besten mit der nach RAOULT's Methode gemessenen Moleculargrösse übereinstimmte; TANRET (a. a. O.) erwies jedoch als richtige Formel $C_{24}H_{42}O_{21} + 4H_2O$.

Stachyose krystallisirt in harten, glänzenden, doppeltbrechenden, farblosen Tafeln, und wird in sehr schönen, dicken, fast würfelförmigen Krystallen gewonnen, wenn man der wässerigen Lösung (1 : 4) etwa $2^1/_2$ Vol. Alkohol (bis zur beginnenden Fällung) zusetzt, und dann einige Impfsplitter einbringt (SCHULZE, L. V. 55, 419). Nach SCHALL (B. 23, 1696) gehören die Tafeln dem triklinen Systeme an, und zeigen $a:b:c = 0,7848:1:?$; $\alpha = 88^0 44^1/_2{}'$, $\beta = 92^0 33^1/_2{}'$, $\gamma = 153^0 43^1/_2{}'$, nach TANRET sind sie aber rhombisch und zeigen $a:b:c = 1,0512:1:0,4213$, $\gamma = 90^0 46'$.

Die krystallisirte Stachyose schmeckt sehr süss, und löst sich bei 13° in 0,75 Theilen Wasser, und bei 15° in 14, bezw. 55 und 300 Theilen Alkohol von 60, bezw. 70 und 80 Proc.; in absolutem Alkohol ist sie unlöslich. Ihr Krystallwasser entweicht beim Stehen über Schwefelsäure, und beim Erwärmen an der Luft auf 100° nur theilweise, vollständig aber erst bei 115 bis 120°, wobei jedoch schon oberhalb 110° theilweise Zersetzung beginnt; ohne jede Zersetzung und ganz vollständig kann es nach SCHULZE (Chz. 26, 7) ausgetrieben werden, wenn man die Substanz im trockenen Wasserstoffstrome eine halbe Stunde auf 103° erwärmt. Das vorsichtig entwässerte Anhydrid erweicht bei 150°, und schmilzt unzersetzt bei 167 bis 170° (TANRET).

Die wasserfreie Stachyose ist rechtsdrehend, und zwar beträgt für $c = 9$ bis $9,5$ $\alpha_D = +147,9$ bis $+148,1^0$ nach SCHULZE und PLANTA, und $\alpha_D = +148,9^0$ nach TANRET; für das Hydrat fand der letztere Forscher $\alpha_D = +132,75$ bis $133,85^0$, und SCHULZE (L. V. 55, 419) $\alpha_D^{16} = +133,50^0$.

Gegen Alkalien und FEHLING'sche Lösung ist die Stachyose beständig; Salpetersäure oxydirt sie, und giebt dabei 37 bis 38 Proc. Schleimsäure; Jod in Boraxlösung wirkt ebenfalls oxydirend (ROMYN, F. 36, 350).

Beim Erwärmen mit Essigsäure, ja schon beim anhaltenden Kochen mit Wasser, zerfällt die Stachyose gemäss der Gleichung $C_{24}H_{42}O_{21} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{32}O_{16}$ in 1 Mol. d-Fruktose und 1 Mol. Manna-Trisaccharid; verdünnte Mineralsäuren hydrolysiren sofort vollständig zu 4 Mol. Monosen, nämlich 1 Mol. d-Fruktose, 1 Mol. d-Glykose, und 2 Mol. d-Galaktose. WINTERSTEIN (L. V. 41, 375) erhielt das Maximum an Monosen. 80,14 Proc., d. i. 74,52 Proc. der theoretischen Menge, bei einstündiger Inversion mit zweiprocentiger Salz- oder Schwefelsäure; bei anderthalbstündigem Kochen wird schon viel Fruktose zerstört.

Der Gährung mit Hefe unterliegt die Stachyose nur theilweise, da sie Hefen-Invertin nur in d-Fruktose und Mannatriose spaltet. und diese nur sehr langsam weiter zerlegt. Diastase, Emulsin, und die Enzyme von Aspergillus niger verhalten sich in gleicher Weise.

Stachyose-Acetat, $C_{24}H_{36}(C_2H_3O)_{16}O_{21}$, ist eine weisse, oberhalb 100° erweichende, amorphe Masse, löst sich kaum in Wasser, und zeigt, in Essigsäure bezw. in Alkohol von 95 Proc. gelöst, $\alpha_D = +127^\circ$ bezw. $+125^\circ$.

Stachyose-Natrium, vermuthlich $C_{24}H_{41}NaO_{21}$, beobachtete SCHULZE.

Stachyose-Baryum und -Blei, $C_{24}H_{42}O_{21} . 2 BaO$ und $C_{24}H_{34}Pb_4O_{21}$, werden durch Barythydrat und Alkohol, bezw. durch ammoniakalischen Bleiessig, als weisse, unlösliche Massen gefällt.

Stachyose wirkt, wenn völlig rein und nicht vorher erhitzt, nicht reducirend.

Mit Phloroglucin und Salzsäure giebt sie keine, mit Resorcin und Salzsäure eine rothe, aber nicht charakteristische Färbung. Die Bestimmung nach der Inversionsmethode ist nicht ausführbar, weil das zur völligen Hydrolyse nöthige lange Kochen zu viel Fruktose zersetzt; aber auch die Schleimsäuremethode liefert unzuverlässige, von den Ergebnissen der directen Untersuchung weit abliegende Resultate.

B. Das Mannoso-Tetrasaccharid.

Von dieser Zuckerart ist bisher nur das Acetat $C_{24}H_{28}(C_2H_3O)_{14}O_{21}$ dargestellt, das HILGER (B. 36, 3918) bei der Einwirkung von Eisessig nebst Essigsäureanhydrid auf den Salepschleim erhielt; die Hydrolyse ergiebt als Endproduct nur d-Mannose, intermediär aber theilweise auch Mannobiose (s. diese).

FÜNFTER THEIL.

I. Constitution, Configuration, und Synthese der Zuckerarten.

Die Lehren von der Constitution und Configuration der Zuckerarten, sowie die Methoden zu deren Synthese haben sich in enger Gemeinschaft mit den zuerst 1874 von LE BEL und VAN 'T HOFF aufgestellten Theorien vom asymmetrischen Kohlenstoffatome, von der durch dieses bedingten optischen Activität, und von der räumlichen oder Stereo-Isomerie der Körper entwickelt; die Grundlagen dieser Theorien müssen hier als bekannt vorausgesetzt werden, und können nur in so weit einer Erörterung unterliegen, als dies ihr unmittelbarer Zusammenhang mit dem zu behandelnden Gegenstande erforderlich macht.

Die als unterste Stufe in der Reihe der Zuckerarten zu betrachtenden Substanzen H.COH und $COH.CH_2OH$, das sind die Aldehyde der Ameisensäure und Glykolsäure, vermögen offenbar nur in einer einzigen Form zu existiren, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom überhaupt noch nicht enthalten. Sobald ein solches Atom vorhanden ist, können zweierlei räumliche Anordnungen an ihm stattfinden, das seiner Gruppe zukommende optische Drehungsvermögen, A, vermag als $+A$ oder $-A$ aufzutreten, und es sind demnach für die Triosen, $COH.CHOH.CH_2OH$, schon zweierlei stereoisomere Formen*) denkbar:

```
     COH                 COH
      |                   |
   H.C.OH             HO.C.H
      |                   |
     CH2OH               CH2OH
     (1)                 (2)
```

*) Abgekürzte Bezeichnungen für die Configurationen, die jedoch nicht in allgemeinen Gebrauch gekommen sind, schlugen MAQUENNE, sowie LOBRY DE BRUYN vor (Chz. 19, 1682).

Diese entsprechen zwei enantiomorphen Körpern, die ein gleich grosses, aber entgegengesetzt gerichtetes Drehungsvermögen besitzen, und sich zu einer optisch inactiven, sogen. racemischen Modification ($+A$ $-A$) zu verbinden vermögen; gehen sie in symmetrisch constituirte Derivate über, indem z. B. COH ebenfalls zu CH_2OH reducirt, oder COH und CH_2OH zu COOH oxydirt wird, so verschwinden die räumlichen Gegensätze, und die Stoffe



d. i. Tartronsäure und Glycerin, sind daher nur in einer einzigen Form möglich, und auch nur in einer einzigen bekannt.

Sind zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so sind viererlei räumliche Anordnungen, also auch vier optisch-active Formen zulässig:

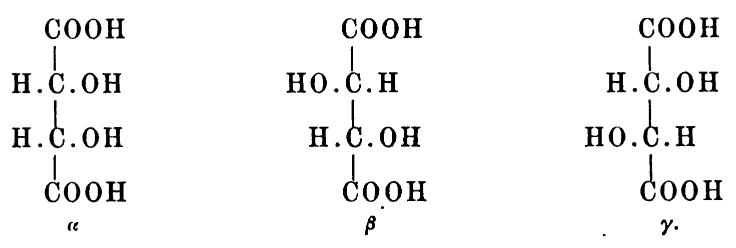
+	−	+	−
+	+	−	−
(1)	(2)	(3)	(4).

(1) und (4), sowie (2) und (3) sind enantiomorph, und können sich zu zwei optisch-inactiven racemischen Modificationen (1 + 4) und (2 + 3) verbinden. Es sind also vier stereoisomere Tetrosen denkbar:

COH	COH	COH	COH
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H	HO.C.H
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
(1)	(2)	(3)	(4).

(1) und (4), sowie (2) und (3) werden gleiches, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen, und zwei optisch-inactive racemische Modificationen (1 + 4) und (2 + 3) zu liefern vermögen. Beim Uebergange in die zugehörigen symmetrischen Derivate werden offenbar von den vier Formen $\begin{smallmatrix}+ & - & + & - \\ + & + & - & -\end{smallmatrix}$ die beiden äusseren identisch, indem die räumlichen Gegensätze zwischen ihnen verschwinden; von den Körpern $COOH.(CHOH)_2.COOH$

und $CH_2OH.(CHOH)_2.CH_2OH$, das sind die Weinsäuren und Erythrite, sind demnach nur **drei** Formen, nämlich $\overset{+}{+}\ \overset{-}{+}\ \overset{+}{-}$, denkbar und bekannt, z. B.



Von diesen sind β und γ enantiomorph und optisch-activ, und werden, — nachdem FISCHER (B. 29, 1379) die ursprünglich vermuthungsweise gewählten Benennungen als die systematisch zutreffenden erweisen konnte —, die letztere als Rechtsweinsäure oder d-Weinsäure, die erstere als Linksweinsäure oder l-Weinsäure bezeichnet; ihre racemische, optisch-inactive Verbindung ($\beta + \gamma$) ist die r-Weinsäure oder Traubensäure, die auf verschiedene Weise wieder in ihre optisch-activen Componenten zerlegt werden kann; α aber ist, in Folge ihres symmetrischen Aufbaues, inactiv durch moleculare Compensation, und kann daher **nicht** in Componenten gespalten werden, — wie das bei der Anti- oder Meso-Weinsäure in der That zutrifft. In ganz analoger Weise verhält es sich auch mit den zugehörigen Alkoholen, den Erythriten; die α entsprechende Modification ist der natürlich vorkommende, nicht spaltbare, optisch-inactive Anti-Erythrit, dessen Oxydation nach PRZIBYTEK (B. 20, 1233) Antiweinsäure ergiebt, während der Verbindung ($\beta + \gamma$) der racemische, spaltbare, optisch-inactive Racemo-Erythrit gegenübersteht, den GRINER (C. r. 116, 723; 117, 533) aus dem Divinyl $CH_2 = CH.CH = CH_2$ synthetisch gewann (s. unten).

Sind **drei** asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so sind, analogen Ueberlegungen zufolge, acht optisch-active Formen zulässig:

+	−	+	−	+	+	−	−
+	−	−	+	+	−	−	+
+	−	+	−	−	−	+	+
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8).

Es sind also z. B. acht stereoisomere, optisch-active Pentosen möglich:

COH	COH	COH	COH
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
H.C.OH	HO.C.H	HO.C.H	H.C.OH
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
(1)	(2)	(3)	(4)

COH	COH	COH	COH
H.C.OH	H.C.OH	HO.C.OH	HO.C.H
H.C.OH	HO.C.H	HO.C.H	H.C.OH
HO.C.H	HO.C.H	H.C.OH	H.C.OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH.
(5)	(6)	(7)	(8).

Von diesen sind (1) und (2), (3) und (4), (5) und (7), (6) und (8) enantiomorph, und vermögen vier optisch-inactive racemische Verbindungen (1 + 2), (3 + 4), (5 + 7), (6 + 8) zu bilden. Beim Uebergange in die zugehörigen symmetrischen Derivate werden offenbar (6) und (5), sowie (8) und (7) identisch, weil die räumlichen Gegensätze zwischen ihnen verschwinden, ferner wird aber auch (2) = (1), und (4) = (3), weil die Asymmetrie des mittleren Kohlenstoffatomes gänzlich aufgehoben erscheint; es verbleiben demnach nur vier Formen

$$\begin{array}{cccc} + & + & + & - \\ + & - & + & - \\ + & + & - & +, \end{array}$$

von denen die dritte und vierte optisch-activ, enantiomorph, und zu einer racemischen Verbindung fähig sind, während die erste und zweite optisch-inactiv sein müssen, und dem entsprechend auch mit ihren Spiegelbildern nicht enantiomorph, sondern identisch sind. Daher leiten sich von den acht Symbolen der Pentosen nur vier solche für die Trioxyglutarsäuren ab:

(α)	(β)	(γ)	(δ)
COOH	COOH	COOH	COOH
H.C.OH	H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
COOH	COOH	COOH	COOH

Von diesen entspricht (α) den Pentosen (1) und (2), (β) den Pentosen (3) und (4), (γ) den Pentosen (5) und (6), und (δ) den Pentosen (7) und (8); (α) und (β) sind optisch-inactiv und nicht spaltbar, (γ) und (δ) sind optisch-activ, enantiomorph, und können eine racemische, optisch-inactive Verbindung ergeben. In ganz analoger Weise verhält es sich mit den zugehörigen Alkoholen $CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2OH$, dem Arabit und seinen Isomeren.

Sind vier asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so sind sechzehn optisch-active Formen zulässig:

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
+	−	+	+	−	−	+	−	−	+	+	−	+	−	−	+
+	−	+	−	−	+	+	+	−	−	+	−	−	+	+	−
+	−	+	−	−	+	−	−	+	+	−	+	+	−	+	−
+	−	−	−	+	+	+	−	−	−	−	+	−	+	−	+

Es sind also z. B. 16 stereoisomere, optisch-active Hexosen möglich:

(1)	(2)	(3)	(4)
COH	COH	COH	COH
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	H.C.OH
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
H.C.OH	HO.C.H	HO.C.H	HO.C.H
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

(5)	(6)	(7)	(8)
COH	COH	COH	COH
HO.C.H	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
HO.C.H	H.C.OH	H.C.OH	H.C.OH
HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H	HO.C.H
H.C.OH	H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

(9)	(10)	(11)	(12)
COH	COH	COH	COH
HO.C.H	H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H
HO.C.H	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

(13)	(14)	(15)	(16).
COH	COH	COH	COH
H.C.OH	HO.C.H	HO.C.H	H.C.OH
HO.C.H	H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH.

Von diesen sind (1) und (2), (3) und (5), (4) und (6), (7) und (9), (8) und (10), (11) und (12), (13) und (14), (15) und (16) enantiomorph, und vermögen acht optisch-inactive, racemische Verbindungen (1 + 2), (3 + 5), (4 + 6), (7 + 9), (8 + 10), (11 + 12), (13 + 14), (15 + 16) zu bilden. Beim Uebergange in die zugehörigen symmetrischen Derivate werden offenbar die Formen (2), (4), (6), (8), (10), mit den Formen (1), (3), (5), (7), (9) identisch, und es verbleiben demnach nur zehn Formen

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(k)
+	+	−	+	−	+	−	+	−	−
+	+	−	+	−	+	−	−	+	+
+	+	−	−	+	−	+	+	−	+
+	−	+	+	−	−	+	−	+	−

von denen (a) und (k) durch intramoleculare Compensation inactiv und nicht spaltbar sind, während (b) und (c), (d) und (e), (f) und (g), (h) und (i) optisch-activ, enantiomorph, und zur Bildung von vier optisch-inactiven, racemischen Verbindungen (b + c), (d + e), (f + g), (h + i) fähig sein werden. Demgemäss leiten sich von den sechzehn Symbolen der Hexosen nur zehn solche für die Zuckersäuren oder Tetraoxyadipinsäuren ab:

(a)	(b)	(c)	(d)
COOH	COOH	COOH	COOH
H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H	HO.C.H
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	H.C.OH
COOH	COOH	COOH	COOH

(e)	(f)	(g)
COOH	COOH	COOH
HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
HO.C.H	HO.C.H	H.C.OH
COOH	COOH	COOH

(h)	(i)	(k)
COOH	COOH	COOH
H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H
HO.C.H	H.C.OH	H.C.OH
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
HO.C.H	HO.C.H	HO.C.H
COOH	COOH	COOH

Von diesen entspricht (a) den Hexosen: (1) und (2); (b): (3) und (4); (c): (5) und (6); (d): (7) und (8); (e): (9) und (10); (f): (11); (g): (12); (h): (13); (i): (14); (k): (15) und (16). Die inactiven, nicht spaltbaren Formen sind hier, wie leicht ersichtlich, (a) und (k). Für die symmetrischen Alkohole $CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$, die Mannite und ihre Isomeren, treffen ganz die nämlichen Verhältnisse zu.

Die zu jeder Classe der Zuckerarten gehörigen Ketosen enthalten weniger asymmetrische Kohlenstoffatome als die betreffenden Aldosen: das Dioxyaceton $CH_2OH.CO.CH_2OH$ z. B. gar keines, die Erythrulose $CH_2OH.CHOH.CO.CHOH$ nur eines, die Araboketose $CH_2OH.(CHOH)_2.CO.CHOH$ nur zwei, die Fruktose $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CHOH$ nur drei, u. s. f., und es gelten daher z. B. für die Ketohexosen letztgenannter Constitution die nämlichen Gesetze der Configuration wie für die Aldopentosen, die ebenfalls nur drei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen. Die Zahl der möglichen Isomeren wird hier aber dadurch noch erhöht, dass die Ketongruppe auch eine der übrigen CHOH-Gruppen ersetzen kann, wodurch neue, und in vielen Fällen (z. B. bei Zuckerarten mit einer ungeraden Anzahl Kohlenstoffatomen) eigenartige Isomerie-Verhältnisse entstehen; da aber solche Ketosen zur Zeit nicht, oder wenigstens nicht mit Sicherheit bekannt sind, so erscheint eine eingehendere Erörterung dieses Punktes vorerst nicht nothwendig.

Um nun die Configuration der einzelnen Zuckerarten ermitteln, also feststellen zu können, welches der in den obigen Tabellen vorhandenen Symbole jeder der bekannten Zuckerarten entspricht, ist es zunächst nothwendig, die Constitution der letzteren zu erkennen, — eine Aufgabe, die schon seit dem Auftauchen der Structur-Theorie die Aufmerksamkeit zahlreicher Forscher auf sich gezogen hat.

Was zunächst die d-Glykose betrifft, so war Berthelot, der zuerst ihre esterartigen Verbindungen entdeckte, anfangs geneigt, sie als sechsatomigen Alkohol zu betrachten, und sah in der vermeintlichen Existenz eines Hexacetates (das erst später als Pentacetat erkannt wurde) eine Stütze dieser Ansicht; doch entsprachen die beobachteten Thatsachen einer solchen Anschauung nicht in genügender Weise, namentlich was das in vielen Fällen aldehydartige Verhalten des Traubenzuckers anbelangt. In Berücksichtigung dieser auch von Kekulé in seinem Lehrbuche (1860) hervorgehobenen Aldehydnatur der Glykose

wurden alsbald eine Reihe von Formeln aufgestellt, so z. B. I. von ROCHLEDER (W. 1868, 618), II. von HLASIWETZ und HABERMANN (A. 155, 138), III. von KOLLI (B. 9, 77), IV. von KOLBE (J. pr. II, 22, 163):

$$\begin{array}{l} C(OH)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C(OH)_2 \\ \text{I.} \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COH \\ \| \\ C.OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{II.} \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CO \\ | \\ C<^{CH_2OH}_{OH} \\ | \\ CH_2OH \\ \text{III.} \end{array} \qquad \begin{array}{r} CHOH= \\ CHOH= \\ CH_2OH- \\ CH_2OH- \end{array}\left.\vphantom{\begin{array}{r} C \\ C \\ C \\ C \end{array}}\right\} COH \quad \text{IV.}$$

deren keine jedoch in Wirklichkeit die Aldehydgruppe — $C<^{O}_{H}$ enthält; ihre sonstigen Fehler und Unrichtigkeiten treten, wenn man sie im Lichte des heutigen Wissens betrachtet, zu klar hervor, um besonderer Erörterung zu bedürfen.

Als entsprechendste Formel, die sich genau BERTHELOT's späterer Definition (1862) anschliesst „Traubenzucker ist ein fünfatomiger Aldehyd-Alkohol", und das chemische Verhalten der Glykose in den meisten Fällen ausreichend zu erklären vermag, hat sich die von BAEYER (B. 3, 67) und von FITTIG (Z. 21, 270) angegebene bewährt:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COH, \end{array}$$

der gemäss die Glykose als Oxydationsproduct eines Körpers $CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$ der Mannitreihe erscheint, als ein Aldehydalkohol, der, neben einer Aldehydgruppe, eine primäre und vier secundäre alkoholische Gruppen enthält. Dass die Moleculargrösse des Traubenzuckers durch diese Formel richtig

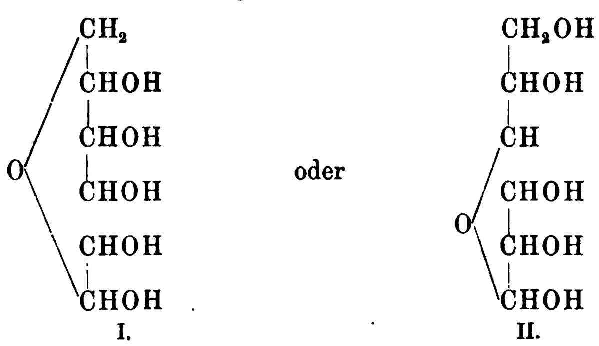
wiedergegeben wird, haben die Untersuchungen nach der kryoskopischen, und nach verwandten Methoden bestätigt; dass die Kohlenstoffkette eine gerade ist, folgt erstens daraus, dass das Reductionsproduct des Traubenzuckers, der d-Sorbit, $C_6H_{14}O_6$ (ebenso wie seine Isomeren, die Mannite und der Dulcit), durch Jodwasserstoff zu normalem, secundärem Hexyljodide $C_6H_{13}J$ reducirt wird, dessen Constitution $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$ ist (ERLENMEYER und WANKLYN, J. pr. 1, 87, 123; DOMAC, M. 2, 322; CHANCEL, C. r. 100, 601; HITZEMANN und TOLLENS, B. 22, 1048; VINCENT und DELACHANAL, C. r. 109, 676; MEYER, B. 26, 2070; WANKLYN, N. 72, 75), und zweitens daraus, dass die Reduction der Glykosecarbonsäuren mittelst Jodwasserstoff zur normalen Heptylsäure oder Oenanthylsäure, $CH_3.(CH_2)_5.COOH$, führt (KILIANI, B. 19, 1128), sowie dass die Reduction der d-Glykonsäure normale Capronsäure, $CH_3.(CH_2)_4.COOH$, und jene der Zuckersäure normale Adipinsäure, $COOH.(CH_2)_4.COOH$, ergiebt. Mit dem Vorhandensein von fünf Hydroxylgruppen im Traubenzucker-Molecüle stimmt die Existenz des Pentacetates, Pentabenzoates, und analoger Verbindungen überein; der Sorbit und die anderen isomeren, durch Reduction der Hexosen entstehenden sechsatomigen Alkohole $CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$, deren Moleculargrösse zu $C_6H_{14}O_6$ festgestellt ist (PATERNO und NASINI, B. 21, 2158; BROWN und MORRIS, N. 57, 196), geben dem entsprechend Hexacetate und Hexabenzoate (VINCENT und DELACHANAL, a. a. O.; PANORMOFF, C. 91b, 854). Dass endlich eine der fünf Hydroxylgruppen, und zwar in der Formel $CH_2OH.(CHOH)_4.COH$ die primäre CH_2OH, den übrigen gegenüber eine besondere Stellung einnehme, hat man u. a. aus der Leichtigkeit, mit der im Traubenzucker ein Atom Wasserstoff durch Kalium oder Natrium ersetzbar ist, gefolgert, bezw. mit ihr in Uebereinstimmung gefunden.

Betreff der Frage, ob das Molecül des Traubenzuckers die Aldehydgruppe $C\begin{smallmatrix}\leqslant O\\ \leqslant H\end{smallmatrix}$ enthält, gehen jedoch die Ansichten noch aus einander. Das Vorhandensein dieser Gruppe würde es unbedingt am leichtesten verständlich machen, dass und weshalb die Glykose sich in vielen Fällen als Aldehyd verhält, z. B. reducirend wirkt, sich mit Blausäure, Ammoniak, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, u. s. f., verbindet, bei der Reduction den zugehörigen Alkohol (d-Sorbit), bei der Oxydation die zugehörigen Säuren (d-Glykonsäure, d-Zuckersäure) ergiebt, u. s. f. Dagegen fehlt

ihr das Vermögen, in glatter Weise mit saurem schwefligsaurem Natrium zu reagiren, — das übrigens, nach TIEMANN (B. 31, 3197), HESSE (B. 32, 2615), und LABBÉ (Bl. III, 21, 756), auch wo es vorhanden ist, nicht unbedingt Aldehydnatur beweist —, sie geht weder, wie andere echte Aldehyde, Verbindungen mit Brenztraubensäure und Naphtylamin, noch solche mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure ein (DOEBNER, B. 27, 354; BILTZ und MAUÉ, B. 35, 2007), condensirt sich nicht (nach Art anderer Aldehyde) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu einer Säure $CH_2O.(C_2H_3O).[CHO.(C_2H_3)]_4.CH = CH.COOH$ (ISTRATI und EDELEANU, Chz. 26, R. 102), sondern liefert hierbei nur eine Tetracetylverbindung, und ist auch nicht flüchtiger als ihr Alkohol, der d-Sorbit, der sich schon beim vorsichtigen Schmelzen unter atmosphärischem Drucke theilweise unzersetzt sublimiren lässt, während Traubenzucker selbst im vollständigen Vacuum der Destillation widerstrebt (KRAFFT und DYES, B. 28, 2587); endlich giebt die Glykose die, für Aldehyde charakteristische Reaction von SCHIFF (A. 140, 131), — Rothviolett-Färbung einer kalten, durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung —, nach einigen Autoren gar nicht (TIEMANN, B. 14, 791; SCHMIDT, B. 14, 1848), nach anderen nur beim Erwärmen mit etwas Natron (ZINCKE, A. 216, 286), oder unter besonderen Vorsichtsmaassregeln, und nur bei Abwesenheit jedes Ueberschusses an schwefliger Säure (VILLIERS und FAYOLLE, C. r. 119, 75). Obwohl nun das Verhalten anderer Oxydaldehyde in dieser Richtung noch wenig bekannt ist (FISCHER, B. 20, 821), und die Vermuthung dafür spricht, dass mit negativen Bestandtheilen beladene Aldehyde überhaupt weniger reactionsfähig sein dürften (RAYMAN, C. 88, 1028; B. 21, 2841), so haben doch mehrere Forscher, u. a. V. MEYER (B. 13, 2343), ZINCKE (B. 13, 641), und TOLLENS (B. 16, 924), wesentlich mit Rücksicht auf das Ausbleiben obiger Reaction, der Glykose die Aldehydnatur abgesprochen. MEYER war zunächst geneigt, den Traubenzucker als Ketonalkohol $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, zu betrachten, und nach ZINCKE besitzen in der That Körper, die die Gruppe $-CO.CH_2OH$ enthalten, viele Eigenschaften der Aldehyde: das Acetylcarbinol (Acetol), $CH_3.CO.CH_2OH$, und das Benzoylcarbinol, $C_6H_5.CO.CH_2OH$, reduciren z. B. Kupfer- und Silberlösungen schon in der Kälte, sie geben bei der Oxydation die Säuren $CH_3.CHOH.COOH$ (Milchsäure) und $C_6H_5.CHOH.COOH$ (Mandelsäure), sie verbinden sich mit Blausäure und mit Hydroxylamin (MÜLLER, B. 16,

1624; PLÖCHL und BLÜMLEIN, B. 16, 1290) u. s. f. Wie jedoch FISCHER zeigte (B. 23, 2116), sind diese Analogien keineswegs beweisend, da ja z. B. Glykonsäure aus Glykose durch Oxydation in saurer, Milchsäure aus Acetol aber in alkalischer Lösung, vermuthlich unter primärer Bildung von Methylglyoxal, entsteht; ferner ist die Anwesenheit einer Ketongruppe —CO—, mit Rücksicht auf die Reduction der Glykosecarbonsäure zu normaler Heptylsäure, überhaupt unmöglich, da sie die schliessliche Entstehung einer Fettsäure mit verzweigter Kohlenstoffkette zur Folge haben müsste.

Auch TOLLENS (a. a. O.) gelangte zur Ansicht, dass der Traubenzucker kein Aldehyd sei, erklärte jedoch seine Constitution nicht unter Annahme einer Ketongruppe, sondern einer äthylenoxydartigen Bindung, wie eine solche schon 1870 COLLEY, 1879 FRANCHIMONT, und 1882 LIPPMANN, jedoch ohne genügende allgemeine Begründung, vorausgesetzt hatten. Als zweckentsprechende Formeln schlug TOLLENS z. B. vor:



Diesen gemäss wäre demnach die Glykose kein fertig gebildeter Aldehyd, könnte jedoch leicht, unter Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser, in einen solchen übergehen; die Erscheinungen bei der Reduction und Oxydation erklären sich ebenso gut wie nach der Aldehydformel, und das Nämliche gilt für die Anlagerung von Blausäure, ja die Thatsache, dass diese durch Zusatz schon von Spuren Ammoniak merklich gefördert wird, scheint sogar dafür zu sprechen, dass Umlagerung in eine für die Blausäure-Addition günstigere Form (Aldehydform) erfolgt, die demnach ursprünglich nicht vorhanden gewesen wäre. Weniger geeignet erscheint aber die Formel mit Aethylenoxyd-Bindung für die Deutung anderer Reactionen, z. B. der mit Phenylhydrazin.

Wesentlich im Hinblick auf letztere stellte SKRAUP (M. 10, 401) die Vermuthung auf, der Traubenzucker komme in zwei tautomeren Modificationen vor, von denen nur die eine ein Aldehyd sei, die andere aber ein Anhydrid des, schon von FITTIG (Z. 21, 270) und von RAYMAN (B. 21, 1842) erwähnten siebenatomigen Alkoholes $CH_2OH.(CHOH)_4.CH{<}^{OH}_{OH}$, nämlich:

I.		II.
CH_2OH		CH_2OH
$\vert$		$\vert$
$CHOH$		$CHOH$
$\vert$		$\vert$
$CHOH$	und	$CHOH$
$\vert$		$\vert$
$CHOH$		$CHOH$
$\vert$		$\vert$
$CHOH$		$CH\diagdown$
$\vert$		$\vert \quad\quad >O$
COH		$CHOH\diagup$

Die Modification II, deren Formel, wie man sieht, der von TOLLENS vorgeschlagenen analog ist, vermag durch vorübergehende Aufnahme und Wiederabspaltung eines Molecüles Wasser leicht in die Modification I überzugehen, und auch umgekehrt; den als Mittelglied auftretenden Körper $CH_2OH.(CHOH)_4.CH{<}^{OH}_{OH}$ hält SKRAUP für identisch mit dem sog. Traubenzuckerhydrate, das in Wirklichkeit kein echtes, Krystallwasser enthaltendes Hydrat sei, da das Anhydrid auch aus wässeriger Lösung wieder als solches auskrystallisire, und bezüglich dieser Anschauung stimmen ihm auch viele spätere Forscher bei, z. B. TREY (Z. Ph. 22, 424), während sich andere allerdings ablehnend verhalten, z. B. TER-MEULEN (Chz. 27, 431).

Sowohl für als wider das Stattfinden der angeführten Umlagerungen zwischen den beiden Modificationen I und II wurden verschiedene Gründe und Gegengründe geltend gemacht, deren wichtigste in Kürze aufgezählt seien:

1. Das Pentacetat, Phenylhydrazon, Oxim, u. s. f., lassen sich in mehr als einer Modification darstellen.

2. Die Pentacetate und das Pentabenzoat zeigen ein Reductionsvermögen nur insoweit, als sie die Acetyl- und Benzoyl-Gruppen leicht abspalten (FISCHER, B. 26, 2404), reagiren aber, wie auch ERWIG und KOENIGS (B. 22, 2212) und FISCHER (N. Z.

31, 18) nachwiesen, nicht als Aldehyde. Gemäss der von SKRAUP vorausgesetzten Tautomerie wäre allerdings, wie FRANCHIMONT (C. 94, 375) mit Recht hervorhob, zu erwarten, dass eines der Pentacetate, nämlich das von I derivirende, noch ein Aldehyd sein müsse, während thatsächlich diese Function keiner der Formen zukommt; ob die Erklärung V. MEYER's ausreicht, dass dies auf einer, durch die Nachbarschaft der Oxacetylgruppen geschmälerten Umsetzungsfähigkeit der Aldehydgruppen beruhe, muss dahingestellt bleiben; unzureichend ist auch die Deutung, dass eines der Pentacetate nicht von der Glykose selbst abzuleiten sei, sondern von einem ihrer Anhydride, da in diesem Falle noch zehn Isomere denkbar wären, deren Existenz durch die Erfahrung nicht bestätigt wird. FRANCHIMONT glaubt daher nicht an Tautomerie, sondern an Stereoisomerie der Pentacetate und analoger Derivate, die dadurch ermöglicht scheint, dass nach Formel II das Molecül der Glykose nicht vier, sondern fünf asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so dass auch am ersten (untersten) Kohlenstoffatome stereoisomere Lagerungen stattfinden können; dass z. B. das Pentacetat vom Smp. 134°, trocken oder in Lösung mit Chlorzink erwärmt, in jenes vom Smp. 112° übergeht, und dass beide Formen identische Derivate liefern, z. B. das nämliche, auch direct aus Traubenzucker darstellbare Glykosimin, ist nach ihm entschieden ein Beweis für Structurgleichheit und nur stereoisomere Verschiedenheit.

3. Die TOLLENS-SKRAUP'sche Formel II erklärt die Reduction des Glykonsäurelaktones zu Traubenzucker in sehr anschaulicher Weise, und macht es auch verständlich, warum die Acetate, Benzoate, und zahlreiche Glykoside nicht, ebenso wie der Traubenzucker selbst, in essigsaurer Lösung Verbindungen mit Aldehyden, Ketonen, u. s. f., eingehen (SCHIFF, A. 244, 49); es steht nicht mit ihr im Widerspruche, dass das Anilid und Toluid der Glykose Blausäure anzulagern vermögen, da sich dies nach MARCHLEWSKI (J. pr. II, 50, 95) auch gemäss der Gleichung:

$$CH_2OH.CHOH.\overbrace{CH.(CHOH)_2.CH}^{O}.N<^{H}_{C_6H_5} + HCN$$

$$= CH_2OH.CHOH.CHOH.(CHOH)_2.CH<^{CN}_{NH.C_6H_5}$$

erklären lässt.

4. Das Natriumglykosat und die analogen Glykosate, sowie viele Glykoside, z. B. Salicin, Arbutin, u. s. f., reagiren nicht mit

Phenylhydrazin, es ist daher nach SCHUNCK und MARCHLEWSKI (N. 69, 71; B. 26, 2928) unwahrscheinlich, dass sie, wie Formel I dies verlangt, an ihrem zweiten Kohlenstoffatome (von der Aldehydgruppe aus gerechnet) eine Hydroxylgruppe enthalten, wie eine solche z. B. noch im Glykose-Phenylhydrazone vorhanden ist, vielmehr kommt, für alle derartigen Substanzen, grössere Wahrscheinlichkeit der Formel

$$CH_2OH.(CHOH)_3.\overset{\frown O \frown}{CH.CHO}.R$$

zu, der gemäss die Glykosidbildung als einfacher Esterificirungs-Vorgang erscheint, und die Entstehung der Natriumverbindung keiner weiteren Erklärung bedarf (MARCHLEWSKI, B. 28, 1622). Nach FISCHER, der sich betreffs der Abkömmlinge des Traubenzuckers (namentlich der Glykosid-artigen) gleichzeitig mit FRANCHIMONT für stereochemische Verschiedenheit aussprach, — worin er später auch die Zustimmung LE BEL's fand (B. 28, 1924) —, erweist sich aber MARCHLEWSKI's Argumentation als hinfällig, und steht im Widerspruche mit dem analogen Verhalten des Benzoins bezw. Benzoylcarbinols, und mit der Entstehung des Acetale als Zwischenproducte bei der Darstellung der künstlichen Glykoside (N. Z. 34, 181; B. 26, 2400 und 28, 3028); MARCHLEWSKI's oben angegebene Formel ist unzutreffend, und die von ihm vorausgesetzte Analogie gar nicht vorhanden, denn die Verwandlung des Hydrazones in das Osazon ist ein Oxydationsvorgang, dem die α-Carbinolgruppe zwar in Verbindung mit der Aldehyd- oder Hydrazon-Gruppe unterliegt, nicht aber z. B. in Verbindung mit der CH_2OH- oder COOH-Gruppe. FISCHER giebt daher z. B. dem Methylglykoside eine, der Formel II von TOLLENS entsprechende Constitution

$$CH_2OH.CHOH.\overset{\frown\frown O \frown\frown}{CH.(CHOH).(CHOH).(CHO}.CH_3);$$

LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 14, 214) haben hiergegen das Bedenken erhoben, dass, falls das erste und vierte Kohlenstoffatom der Glykose wie angedeutet verbunden sind, die umlagernde Einwirkung des Alkalis aus stereochemischen Gründen (s. unten) die Entstehung von d-Galaktose erwarten liesse, die aber thatsächlich nicht nachweisbar ist; es bleibt jedoch zu erwägen, dass einer derartigen Erwartung keineswegs Nothwendigkeit zukommt, und dass ferner die Umlagerung an den Ab-

kömmlingen des Traubenzuckers zu untersuchen wäre, und nicht an diesem selbst, da FISCHER für die freie Glykose die BAEYER-FITTIG'sche Aldehydformel vorzieht, und sie insofern für die wahrscheinlichere betrachtet, als dieser Zucker die nach VILLIERS und FAYOLLE bereitete fuchsinschweflige Säure röthet, Mercaptale und Acetale liefert, und ein analoges Zwischenproduct vermuthlich auch bei der Ueberführung in die Pentacetate bildet; dass das Natriumglykosat nicht mit Phenylhydrazin reagirt, ist kein Gegenbeweis, denn erstens ist die Structur der Metallderivate oft verschieden von jener der Ausgangskörper [sie könnte im vorliegenden Falle z. B. $CH_2OH . (CHOH)_3 . C(OH) = CHO . Na$ sein], und zweitens ist vielleicht die Metallanlagerung der Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Aldehydgruppe in ähnlicher Weise hinderlich, wie in zahlreichen Fällen schon die blosse alkalische Reaction der Lösung.

Inwieweit der von PERKIN (Pr. S. 17, 256) erhobene Einwand von Gewicht ist, dass die Grösse der magnetischen Drehung des Traubenzuckers nicht mit der Aldehyd-, sondern nur mit der Aethylenoxyd-Formel zu vereinbaren sei, entzieht sich derzeit noch der Beurtheilung, da die Unsicherheit der Folgerungen auf diesem, bei weitem nicht ausreichend durchgearbeiteten Gebiete, eine zu grosse ist. Wenn hingegen FISCHER es als zu Ungunsten der TOLLENS-SKRAUP'schen Formel sprechend ansah, dass sie auch für die freie Glykose, in Folge der Asymmetrie eines fünften Kohlenstoffatomes, zwei stereoisomere Formen erwarten lasse, so ist dieses Bedenken durch TANRET's Entdeckung der Existenz von drei Glykose-Pentacetaten und drei Modificationen des freien Traubenzuckers hinfällig geworden (C. r. 120, 194 und 1060), da nunmehr die Nothwendigkeit zu Tage trat, die Anschauungen von TOLLENS und SKRAUP zu erweitern, und die Möglichkeit der dreifachen Isomerie ausreichend zu erklären.

Einen ersten Schritt in dieser Hinsicht hatte schon 1895 LIPPMANN gethan, indem er die erwähnte Asymmetrie des fünften Kohlenstoffatomes zur Deutung der Birotation heranzog (B. 29, 203), und die Uebergänge der mit verschiedenen Drehungen begabten Formen durch stereochemische Umlagerungen erklärte. Auch MARCHLEWSKI (B. 28, 1622) sah in den drei TANRET'schen Modificationen die Aldehyd- und die beiden stereoisomeren Aethylenoxyd-Formen; ausführlicher erörterten diesen Gegenstand aber erst LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (B. 28, 3081). Nach diesen Forschern sind das gewöhnliche Anhydrid

$$CH_2OH.(CHOH)_4.COH$$

und das gewöhnliche Hydrat

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CO<^{OH}_{OH}$$

Derivate der Aldehydform, zeigen frisch gelöst $\alpha_D = +106^0$, und verwandeln sich langsam durch Spuren H- und HO-Ionen (Wasser), rascher durch H-Ionen (Säuren), sofort durch HO-Ionen (Alkalien), in die Aethylenoxydform

$$CH_2OH.(CHOH)_3.\overset{O}{\widehat{CH.C}}HOH,$$

indem das fünfte Kohlenstoffatom asymmetrisch wird; in Folg dessen kann diese Form in zwei Stereoisomeren auftreten, deren einer die Drehung $\alpha_D = +53^0$, deren zweiter die Drehung $\alpha_D = +22{,}5^0$ zukommt. Da während der Krystallisation des Traubenzuckers, sowohl aus verdünnten wie aus concentrirten Lösungen, die Rotation letzterer völlig constant bleibt, so muss man annehmen, dass die Formen mit $\alpha_D = +106^0$ und $\alpha_D = +22{,}5^0$ sich aus einem Medium abscheiden, das sie nicht enthält, so dass ihre Entstehung offenbar erst im Augenblicke der Krystallisation stattfinden kann. Von den beiden SKRAUP'schen Phenylhydrazonen soll das eine, das sich schon aus der kalten Lösung gewinnen lässt, vermuthlich der Aldehydform zugehören, das andere der Aethylenoxyd-Form, und die Constitution des letzteren, sowie die des analogen Glykosimins, soll $-\overset{N_2H.C_6H_5}{\widehat{CH.C}}HOH$ bezw. $-\overset{NH}{\widehat{CH.C}}HOH$ sein.

Nach SIMON (Bl. 18, 800; Chz. 21, 78) sind die Darlegungen LOBRY DE BRUYN's und VAN EKENSTEIN's nach verschiedenen Richtungen hin unbefriedigend, und lassen es namentlich unerklärt (wie schon diese Autoren selbst bemerkten), dass die Form mit $\alpha_D = +22{,}5^0$ in wässeriger Lösung in die stereoisomere mit $\alpha_D = +52^0$ übergeht, sowie dass der freie Traubenzucker, dem die Aldehydform zukommen soll, hohe Beständigkeit zeigt. SIMON ist daher der Ansicht, dass man die beiden von TANRET α und γ benannten Modificationen mit $\alpha_D = +106^0$ und $\alpha_D = +22{,}5^0$, — die übrigens schon LANDOLT 1898 als die instabilen bezeichnete —, als Stereoisomere der Aethylenoxydform anzusehen, und anzu-

nehmen habe, dass beide durch Wasser in die stabile Aldehydform β übergeführt werden, die $\alpha_D = +52^0$ ohne Multirotation zeigt; mit dieser Anschauungsweise, die in analogem Sinne auch auf die Derivate der Glykose auszudehnen sei, stehe es in bestem Einklange, dass sich beide multirotirende Formen α und γ in wässeriger Lösung in die Aldehydform β umlagern, dass der freie Traubenzucker völlig stabil ist, dass seine esterartigen und glykosidischen Abkömmlinge, sowie die echten natürlichen Glykoside nicht als Aldehyde fungiren, u. s. f., u. s. f.

Ohne das Berechtigte in SIMON's Ausführungen zu verkennen, muss man jedoch zugeben, dass auch sie keine völlig ausreichenden Erklärungen bieten: die Aldehydform β ist z. B. von TANRET auch in festem krystallisirtem Zustande dargestellt worden (s. oben, bei d-Glykose), zeigt aber in keiner Hinsicht Eigenschaften, die principiell von jenen der Aethylenoxyd-Formen α und γ abweichen; die Formen α und β reagiren, wie LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN ausführlich feststellten, beide mit fuchsinschwefliger Säure; die Derivate, die in drei Formen auftreten, z. B. die Pentacetate, besitzen in keiner von diesen Aldehydcharakter, was doch für die der Modification β zugehörige zu erwarten wäre; beide Glykose-Phenylhydrazone, auch jenes, das sich von der β-Form ableiten soll, zeigen nach SIMON und BÉNARD (C. r. 132, 564) Multirotation, u. s. f., u. s. f. Nur von weiteren und umfassenderen Untersuchungen ist betreffs dieser und ähnlicher Differenzen Aufklärung zu erhoffen; fraglich erscheint es, ob eine solche schon durch die Hypothesen von ROUX (A. ch. VII, 30, 422) und von ARMSTRONG (Pr. S. 19, 209) angebahnt wird. Diesen gemäss (s. in den „Nachträgen") soll Glykose, ähnlich wie Laktose (s. oben), nur in zwei Modificationen existiren, (die als solche auch schon in ihren Verbindungen und in den Polysacchariden enthalten zu sein scheinen), nämlich in den bisher α und γ genannten. Beide Formen sollen Lakton-Structur haben, und beim Auflösen theilweise in einander übergehen, so dass die bisher mit β bezeichnete Form nur ein Gemisch der beiden stereoisomeren Modificationen α und γ wäre. Diese Theorie hätte den Vorzug, den Mangel aldehyd-artiger Eigenschaften bei der β-Form und ihren Derivaten verständlich zu machen; sie liesse hingegen erwarten, dass die β-Form, die, je nach den herrschenden äusseren Gleichgewichts-Bedingungen, ein Gemisch sehr wechselnder Mengen der α- und γ-Modification sein muss, auch sehr wechselnde Eigenschaften zeige, während thatsächlich β-Gly-

kose als einheitliche, ihrem Verhalten nach als „stabil" zu bezeichnende Verbindung vom constanten Drehungsvermögen $\alpha_D = + 52^0$ darstellbar ist. Es bleiben demnach auch auf Grund dieser Hypothese noch erhebliche Widersprüche bestehen.

Abgesehen von obigen, durch die Feinheiten der Stereoisomerie bedingten Punkten, giebt es aber im chemischen Verhalten auch noch manche andere, deren Erklärung auf Grund der üblichen Structurformeln zu wünschen übrig lässt. Dass die der d-Glykose so nahestehende Glykuronsäure, $COOH.(CHOH)_4.COH$, die Farbenreactionen der Pentosen zeigt, und gleich diesen reichliche Mengen Furol liefert (Loew, L. V. 41, 131; N. Z. 29, 174), ist nach Fischer insofern leicht verständlich, als man sie auch als eine Pentosen-Carbonsäure betrachten kann, und zwar nach Salkowski und Neuberg (H. 36, 261) als Carbonsäure der l-Xylose. Schwieriger aber ist es z. B. einzusehen, worauf beim Traubenzucker (und auch bei vielen anderen Zuckerarten) die mit Vorliebe erfolgende Abspaltung von Lävulinsäure $C_5H_8O_3$, also einer Säure mit nur fünf Kohlenstoffatomen, beruht, oder weshalb Furol aus Glykose (und analogen Zuckerarten) nur bei ganz vereinzelten Reactionen, z. B. bei der Oxydation mit Kaliumbichromat in kalter verdünnter schwefelsaurer Lösung, in erheblicher Masse (4 bis 11 Proc.) zu erhalten ist (Cross und Bevan, B. 26, 2522); der Uebergang z. B. der d-Zuckersäure in Furanderivate lässt sich nach V. Meyer, Fischer (B. 27, 1527), und Fittig (A. 303, 165) durch das Schema

```
HOHC—CHOH                    HOHC ——CHOH
    |    |                       |    |
HOHC    CHOH = H2O + HOOC.CH    CH.COOH
    |    |                      \    /
HOOC    COOH                      O
                          HC————CH
                          ||    ||
         = 3H2O + HOOC.C        C.COOH
                          \    /
                            O
```

versinnlichen, und in der Isozuckersäure, dem inneren Anhydride der Norisozuckersäure $C_6H_{10}O_8$, scheint vielleicht sogar ein Mittelglied eines solchen Ueberganges gegeben zu sein, — ohne dass jedoch die erwähnten Punkte hierdurch genügend aufgeklärt erschienen. Schwer verständlich ist ferner nach den bisherigen Formeln der Mechanismus, der zur Bildung grösserer Mengen Saccharin aus Traubenzucker führt, obwohl hier jedenfalls tiefer-

greifende Condensationsvorgänge (nach KILIANI unter Mitwirkung primär abgespaltener Milchsäure) stattfinden, die die Entstehung einer verzweigten Kohlenstoffkette weniger ungewöhnlich erscheinen lassen. Unerklärt bleibt des Weiteren (falls die betreffenden Formeln richtig sind) die grosse Verbindungsfähigkeit der d-Glykose mit gewissen Basen, und die grosse Stabilität einiger dieser Verbindungen, die zumeist als Additionsproducte betrachtet werden, nach V. MEYER, sowie nach HERZFELD (Z. 44, 293), theilweise aber auch als lose, Alkoholat-ähnliche Verbindungen, z. B.

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CH\overset{Ca}{\widehat{O.CHO}}.COH,$$

aufgefasst werden können. Endlich zeigen sich auch in der Bildungsweise der Verbindungen, die die Glykose mit Säuren eingeht, auffällige, schon von BERTHELOT bemerkte Verschiedenheiten: während sich z. B. das Diacetat $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$ und das Triacetat $C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$ direct vom Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ ableiten, sind das Dibutyrat $C_6H_8(C_4H_7O)_2O_5$, das Distearat $C_6H_8(C_{18}H_{35}O_2)_2O_5$, das Dibenzoat $C_6H_8(C_7H_5O)_2O_5$ u. s. f., Derivate eines Glykosanes, während die Acetochlorglykose $C_6H_7(C_2H_3O)_4ClO_5$, und die Acetonitroglykose $C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)O_5$, von einem dem Mannitane analogen Anhydride des Sorbits, $C_6H_{12}O_5$, abzustammen scheinen; in gleicher Art leitet sich z. B. die Tetrasulfosäure $C_6H_8(HSO_3)_4O_6$ von der Glykose, die Tetraweinsäure $C_6H_6(C_4H_5O_5)_4O_5$ aber von einem Glykosane ab. Welches der isomeren Glykosane, die durch Wasserabspaltung zwischen den verschiedenen Gruppen des Traubenzuckers entstehen können, hierbei in Frage kommt, lässt sich nicht entscheiden; sollte das α-Glykosan die ihm von VAN 'T HOFF zugeschriebene Constitution

$$\overset{O}{\widehat{CH.CH_2}}.(CHOH)_3.COH,$$

und das β-Glykosan eine analoge, nur in Bezug auf die Stelle der Anhydridbildung verschiedene Formel besitzen, so müssten sie, soweit es sich um Bildung von Tetra-Derivaten handelt, selbstverständlich ausser Betracht bleiben.

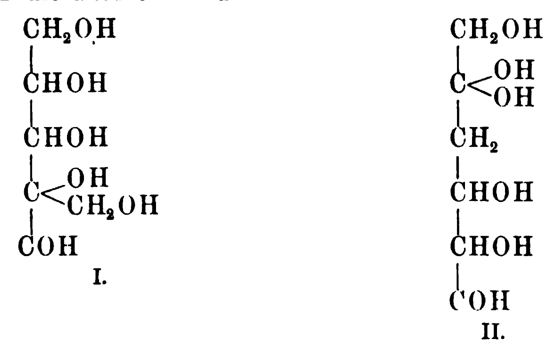
Was die stickstoffhaltigen Derivate des Traubenzuckers betrifft, so sind namentlich die vom Ammoniak abgeleiteten von Interesse: die Constitution des von MAQUENNE und ROUX durch Reduction des Oximes erhaltenen Glykamines $C_6H_{15}O_5N$ (s. bei

d-Glykose) ist $CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2.NH_2$, die des Glykosimines $C_6H_{13}O_5N$ von Franchimont und Lobry de Bruyn

$$CH_2OH.(CHOH)_3.\overset{NH}{\widehat{CH.CHOH}},$$

und die des isomeren Glykosamines von Ledderhose und von Fischer $CH_2OH.(CHOH)_3.CH(NH_2).COH$; die Uebergänge des letzteren in Derivate der Chitose, und seine Beziehungen zu dieser Zuckerart sind noch nicht hinreichend aufgeklärt.

Der d-Galaktose schrieb Fittig (a. a. O.) die Formel I, Maquenne die Formel II zu:



Kiliani (B. 21, 1422) und Loew (B. 21, 270) zeigten jedoch, dass die Constitution der d-Galaktose die nämliche wie die der d-Glykose sei, dass demnach die Verschiedenheit dieser beiden Zuckerarten auf Stereoisomerie beruhen müsse. In der That giebt die d-Galaktose bei der Reduction mit Natriumamalgam Dulcit, der entgegen Bouchardat (A. ch. IV, 27, 145) optisch-inactiv ist (Crossley, B. 25, 2564; Lippmann, B. 25, 3216), ein Hexacetat bildet, und mit Jodwasserstoff reducirt in normales Hexyljodür übergeht; die Reduction der Galaktosecarbonsäuren führt zur normalen Heptylsäure, die der Galaktonsäure zur normalen Capronsäure; Galaktose wird ferner zunächst zu Galaktonsäure und weiterhin zu Schleimsäure oxydirt, liefert ein Pentacetat, das nicht mehr als Aldehyd reagirt (Erwig und Koenigs, B. 22, 2207), u. s. f. In allen diesen wesentlichen Punkten verhält sich demnach die d-Galaktose dem Traubenzucker völlig analog, so dass man sie nothwendiger Weise ebenfalls als Aldose betrachten, und ihr dieselbe Constitutionsformel

$$CH_2OH.(CHOH)_4.COH$$

wie diesem zuschreiben muss; für die Mannosen, Gulosen, Idosen,

Talosen, u. s. f., führt eine Betrachtung ihrer Entstehung und ihrer Reactionen zu ganz der nämlichen Schlussfolgerung, so dass die Verschiedenheit auch dieser Zuckerarten nur durch Stereoisomerie bedingt sein kann.

Der d-Fruktose ertheilten HLASIWETZ und HABERMANN (B. 3, 486) die Formel I, BRUNNER (B. 3, 974), der sie für den Aldehyd der Desoxalsäure erklärte, die Formel II, FITTIG (Z. 21, 270) die Formel III, ZINCKE (A. 216, 286) die Formel IV:

$$
\begin{array}{cccc}
\begin{array}{l} \text{CHOH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CHOH} \end{array} &
\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{C}{<}^{\text{OH}}_{\text{COH}} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} &
\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{C}{<}^{\text{OH}}_{\text{CH}_2\text{OH}} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{COH} \end{array} &
\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \\
\text{I.} & \text{II.} & \text{III.} & \text{IV.}
\end{array}
$$

Nach KILIANI (B. 14, 2530; 18, 3066) ist die d-Fruktose zwar zweifellos eine Ketose mit gerader Kohlenstoffkette, da die Reduction mit Natriumamalgam Mannit und Sorbit liefert, sie kann jedoch nicht die Formel ZINCKE's haben, sondern muss die ihr auch schon von KRUSEMAN (Dissert. 1876) beigelegte Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$ besitzen, da sie sich mit Blausäure zu einer Carbonsäure umsetzt, deren Reduction Methyl-Butyl-Essigsäure $CH_3.(CH_2)_3.CH{<}^{CH_3}_{COOH}$, also eine Säure mit einer am zweiten Kohlenstoffatome verzweigten Kette ergiebt; hiermit stimmt auch die Oxydation zu Glykolsäure und inactiver Weinsäure, die Entstehung von Glykolsäure bei der Behandlung mit Chlor oder Brom, und das Auftreten von Trioxybuttersäure unter den Oxydationsproducten überein. Für die Ketosenformel KILIANI's sprachen sich auch FISCHER (B. 20, 821), HABERMANN und HÖNIG (M. 5, 208), sowie VILLIERS und FAYOLLE (C. r. 119, 75) aus, Letztere hauptsächlich deshalb, weil die d-Fruktose, gleich anderen echten Ketosen, und entgegen der Glykose und Galaktose, eine ohne jeden Ueberschuss schwefliger Säure allmählich entfärbte, und unter Luftabschluss aufbewahrte Fuchsinlösung nicht wieder röthet. Nach TOLLENS (B. 16, 924) ist, wie die Aldehydformel beim Traubenzucker, so auch die Ketonformel bei

der Fruktose fragwürdig, und vielleicht eine Constitutionsformel mit Aethylenoxyd-artiger Bindung,

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ \mid \\ CH \\ \mid \\ CHOH \\ \mid \\ CHOH \\ \mid \\ COH \\ \mid \\ CH_2OH, \end{array} \quad (O \text{ zwischen } CH \text{ und } COH)$$

auch hier vorzuziehen; Wohl (B. 23, 2084) hält eine solche Formel gleichfalls für geeigneter.

Der Sorbinose ertheilte Fittig die Constitution:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ \mid \\ CHOH \\ \mid \\ C{<}^{OH}_{COH} \\ \mid \\ CHOH \\ \mid \\ CH_2OH \end{array}$$

die aber mit der Reduction der Sorbinose zu Sorbit in Widerspruch steht, da dieser eine gerade Kohlenstoffkette enthält (Vincent und Delachanal, C. r. 109, 676; Hitzemann und Tollens, B. 22, 1048). Tollens (a. a. O.) stellte für Sorbinose die Formel:

$$O{<}\begin{array}{l} CH_2 \\ \mid \\ (CHOH)_3 \\ \mid \\ C.OH \\ \mid \\ CH_2OH \end{array}$$

auf. Nach Fischer, sowie nach Villiers und Fayolle ist sie jedoch, aus den schon bei der Fruktose angegebenen Gründen, ebenfalls eine Ketose $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, und mit den Fruktosen stereoisomer; Fischer's Vermuthung (B. 27, 3220), es könne ihr möglicherweise die Structur $CH_2OH.CHOH.CO.(CHOH)_2.CH_2OH$ zukommen, hat sich nicht bestätigt.

Der Formose schreibt LOEW (Chz. 21, 243) die Constitution

$$\begin{matrix} HOH_2C \\ HOH_2C \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CHOH.CO.CH_2OH$$

zu, der gemäss er Dioxyaceton zu Formose condensiren zu können hofft; nach SEYEWETZ und GIBELLO (Chz. 28, 125) entsteht aus Trioxymethylen beim Erwärmen in natriumsulfit-haltiger Lösung Formose, und zwar anscheinend aus primär gebildeter Rohglycerose, doch kann hierbei, wie WOHL und NEUBERG (B. 33, 3098) zeigten, ebensowohl Glycerose wie Dioxyaceton in Frage kommen.

Die Constitutionsformeln der Heptosen, Oktosen, u. s. f. lassen sich mit Leichtigkeit auf Grund ihrer Gewinnung und ihrer Reactionen ableiten; das Nämliche gilt für die Pentosen, deren Alkohole, die Pentite, bei der Reduction mit Jodwasserstoff sämmtlich normales Amyljodid $C_5H_{11}J$ ergeben, sowie für die übrigen niedrigeren Zucker, und zwar sowohl für die Aldosen wie für die Ketosen. Die Methylpentosen, z. B. Rhamnose, sind als $CH_3.(CHOH)_4.COH$ zu betrachten, denn sie liefern bei der Oxydation mit Silberoxyd, bezw. mit Salpetersäure, Essigsäure, bezw. Trioxyglutarsäure, bei der Destillation mit Salzsäure Methylfurol, und bei der Behandlung mit Cyanwasserstoff Carbonsäuren, die sich zu normaler Oenanthylsäure reduciren lassen. Für die Methyltetrosen, die bei der Oxydation Weinsäure ergeben, ist aus analogen Gründen die Constitution $CH_3.(CHOH)_3.COH$ anzunehmen, u. s. f.

Eine Tetrose ist auch, trotz der anscheinenden Zusammensetzung als Pentose, die Apiose $C_5H_{10}O_5$, die sich als eine β-Oxymethyl-Erythrose

$$\begin{matrix} & CH_2OH \\ & \cdot \\ HOH_2C- & C(OH) \\ & \cdot \\ & CHOH \\ & \cdot \\ & COH \end{matrix}$$

erweist, indem sie bei der Oxydation eine Aldonsäure, die Apionsäure

$$\begin{matrix} & CH_2OH \\ & \cdot \\ HOH_2C- & C(OH) \\ & \cdot \\ & CHOH \\ & \cdot \\ & COOH, \end{matrix}$$

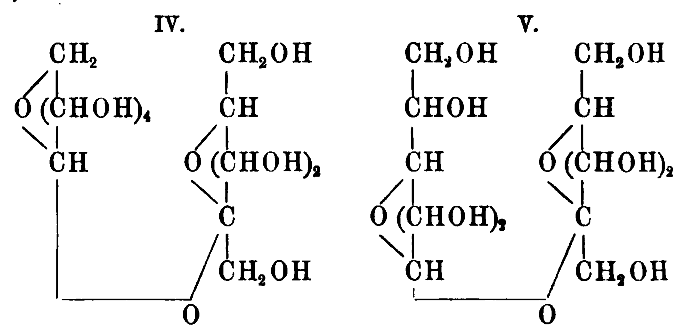
bei der Reduction aber keinen Pentit, sondern Isovaleriansäure $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.COOH$ liefert.

Was die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ betrifft, so herrscht betreffs ihrer Constitutionsformel zumeist noch Ungewissheit, denn zu den Zweifeln über die Constitution ihrer Componenten gesellen sich noch jene über die Art der Anhydridbildung; dass eine solche bei so vielwerthigen Alkoholen in der verschiedensten Weise stattfinden kann, ist offenbar: so z. B. müssen Maltose, Milchzucker, und analoge Zucker, die reducirend wirken, Osazone liefern, u. s. f., jedenfalls ihre Componenten in anderer Art gebunden enthalten, als Saccharose und Trehalose, denen die genannten Eigenschaften nicht zukommen; ebenso kann z. B. die Verschiedenheit der Maltose, Isomaltose, Trehalose, Turanose, Cellobiose, und Gentiobiose, die bei der Hydrolyse sämmtlich je zwei Molecüle d-Glykose liefern, oder die der Laktose, Isolaktose, Melibiose, und Glykosido-Galaktose, deren Inversion übereinstimmend je 1 Mol. d-Glykose und 1 Mol. d-Galaktose ergiebt, nur auf Differenzen in der Bindungsweise der beiden Molecüle Traubenzucker bezw. d-Glykose und d-Galaktose beruhen, die denn auch in dem mehr oder minder grossen Widerstande, den diese Zuckerarten der Hydrolyse entgegensetzen, deutlich zu Tage treten.

Dem Rohrzucker ertheilte FITTIG die Formel I, ZINCKE (A. 216, 286) die Formel II oder III:

```
               I.                                      II.
   CH2OH       CH2OH                     CH2OH        CH2OH
   |           |                         |            |
  (CHOH)3      CHOH                     (CHOH)3      (CHOH)2
   |           |                         |            |
   CH          |  OH                     CO           CO
  /            C<                        |            |
 O |           |  CH2OH                  |            |  H
  \            |                         CH2          C<
   CH          CH                          \              CH2OH
   |          /                             \        /
   |         O |                              O -----
   |          \                            
   |           CH
    \         /
        O
                          III.
              CH2OH          CH2OH
              |              |
             (CHOH)3        (CHOH)2
              |              |
              CO             CO
              |              |
              CH2            CHOH
              |              |
              |              CH2
               \            /
                     O
```

Die Indifferenz des Rohrzuckers gegen FEHLING'sche Lösung und Alkalien, gegen Silberlösung, u. s. f., lässt sich nach TOLLENS (B. 16, 924) am besten durch den Mangel solcher Kohlenstoffatome erklären, die gleichzeitig mit Sauerstoff und mit einer Hydroxylgruppe in Verbindung stehen, wie sie nachweislich auch anderen Substanzen fehlen, denen ein analoges Verhalten zukommt, z. B. dem Isodialdan (Tetraldan) von WURTZ, oder den Formalverbindungen der Monosen (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 19, 176; 22, 159); demgemäss stellte TOLLENS die Formel IV auf, die von WOHL (B. 23, 2084), von FISCHER (B. 26, 2405), sowie von SCHEIBLER und MITTELMEIER zu V modificirt wurde:



Mit Formel V soll nach PERKIN (Pr. S. 17, 256) die Grösse der magnetischen Drehung unvereinbar sein; sie gewährt jedoch nach WOHL den Vortheil, in anschaulicher Weise die Inversion der Saccharose durch Säuren zu erklären, deren erste Phase nach ihm die Addition der hydrolytisch wirksamen Ionen an die Oxydbindung der Fruktose darstellt. Eine acetal-artige Constitution des Rohrzuckers

$$C_5H_{11}O_5 . CH \begin{matrix} \diagup O \diagup CH_2 \\ \qquad (CHOH)_3 \\ \qquad CO \\ \diagdown O \diagdown CH_2 \end{matrix}$$

hält LEMOINE für wahrscheinlich (Bl. B. 13, 360), und RAYMAN und SULZ (Z. Ph. 21, 484) geben folgendes Formelbild

$$\begin{matrix} CH_2OH & & CH_2OH \\ (CHOH)_3 & & (CHOH)_3 \\ CH & —O— & C \\ & O & \\ CH & —O— & CH_2, \end{matrix}$$

das den Vorzug bieten soll, durch Lösung der Querverbindung auch eine theilweise Hydrolyse, ohne völligen Zerfall des Molecüles, erklärlich zu machen; dies gilt jedoch auch von obiger Formel V, falls man mit WOHL annimmt, dass der Spaltung eine Addition der hydrolytisch wirksamen Ionen an die Oxydbindung der Fruktose vorangeht (worauf die Thatsache hinweist, dass, bei gelinder Inversion durch verdünnte Säuren oder Invertin, auch aus anderen Kohlenhydraten und Polysacchariden, die einen Fruktoserest enthalten, dieser zuerst abgetrennt wird). Noch andere Formeln haben, mit Rücksicht auf die Beständigkeit des Rohrzuckers gegen Alkalien, und auf die mangelnde Verbindungsfähigkeit mit Borsäure und Boraten, URECH (B. 18, 3050) sowie LAMBERT (C. r. 108, 1016) vorgeschlagen, ohne jedoch bestimmte Bilder zu geben. — Die Constitution der Saccharate ist noch unaufgeklärt; einige Forscher halten sie für blosse Additionsproducte, andere, z. B. V. MEYER, sowie HERZFELD (Z. 44, 293) zum Theil für lose, Alkoholat-ähnliche Verbindungen. Der ersteren Anschauung widerspricht die grosse Beständigkeit, sowie die hohe Bildungswärme vieler Saccharate, die zweite hat den Nachtheil, nicht Bildung und Verhalten aller Saccharate in gleich genügender Weise zu erklären; dennoch dürfte sie den Vorzug verdienen, falls, wie man wohl voraussetzen darf, ein näheres Studium der bisher nur recht mangelhaft untersuchten Saccharate die noch vorhandenen Schwierigkeiten und Widersprüche beheben wird. Viele Saccharate, die als Additionsproducte aufgefasst werden, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} . CaO$, $C_{12}H_{22}O_{11} . BaO$, $C_{12}H_{22}O_{11} . 2\,PbO$, u. s. f., lassen sich vielleicht $C_{12}H_{21}(Ca.OH)O_{11}$, $C_{12}H_{21}(Ba.OH)O_{11}$, $C_{12}H_{20}(Pb.OH)_2O_{11}$, u. s. f., formuliren; hiernach wäre auch ihre von PÉLIGOT und von STROMEYER (Z. 37, 959) behauptete, von anderen Forschern aber bestrittene Fähigkeit zu doppelten Umsetzungen erklärlich.

Die Trehalose, die nicht reducirend wirkt, kein Osazon bildet, ein Octacetat liefert, und nur sehr schwierig invertirt wird (WINTERSTEIN, H. 19, 70; MAQUENNE, C. r. 112, 947), muss dem Rohrzucker analog constituirt sein, stellt also einen achtwerthigen Alkohol dar, dem keine Aldehydfunction mehr zukommt.

Dagegen müssen die Maltose, die Isomaltose, sowie alle übrigen Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$, die Reductionsvermögen besitzen, mit Phenylhydrazin reagiren, Blausäure anlagern, u. s. f., noch eine Aldehydgruppe enthalten, durch deren Vorhandensein jene Eigenschaften bedingt und erklärt werden (TOLLENS, B. 16, 924; FISCHER,

B. 20, 821). Die Maltose dürfte, wenn man sich in den für den Milchzucker aufgestellten Formeln (s. unten) den Galaktoserest durch einen Glykoserest ersetzt denkt, ebenso constituirt sein wie die letzgenannte Zuckerart (Fischer, B. 21, 2631; Fischer und Meyer, B. 22, 1941; Fischer, N. Z. 31, 68; Scheibler und Mittelmeier, B. 26, 2930); die Grösse der magnetischen Drehung spricht nach Perkin dafür, dass das eine Molecül Traubenzucker in der Aldehyd-, das andere in der Aethylenoxyd-Form zugegen ist (Pr. S. 17, 256). — Das Maltosehydrat ist nach Skraup (M. 10, 410) ein dem (hypothetischen) Aethylidenglykol, $CH_3.CH(OH)_2$, analoger Körper, und enthält kein eigentliches Krystallwasser; das von Herzfeld (Ö. 11, 630) entdeckte eigenthümliche Verhalten der Maltose gegenüber Fehling'scher Lösung wird durch die üblichen Formeln nicht erklärt.

Der Isomaltose, die wie die Maltose noch als Aldehyd reagirt, scheint dieselbe Formel wie dieser, jedoch mit Bindungen zwischen anderen alkoholischen Gruppen zuzukommen (Scheibler und Mittelmeier, B. 24, 301; Fischer, N. Z. 31, 68).

Für den Milchzucker schlug Fittig nachstehende Formel I vor, die aber, da sie keine Aldehydgruppe enthält, also den charakteristischen Eigenschaften der Laktose nicht Rechnung trägt, keinesfalls zutreffend sein kann, und nach Fischer (B. 21, 2631 und 22, 87; B. 26, 2405), sowie nach Scheibler und Mittelmeier (B. 22, 3118), durch eine der Formeln II, III, oder IV, zu ersetzen ist.

I.

```
    CH2OH        CH2OH
     |            |   OH
   (CHOH)3        C<
     |            |   CH2OH
    CH           CHOH
  O< |            |
    CH           CH
     |         O< |
     |           CH
      \         /
          O
```

II.

```
    CH2OH        COH
     |            |
   (CHOH)4      (CHOH)3
     |            |
     |    O------CH
    CH<           |
          O------CH2
```

```
        III.                                      IV.
    CH2OH    COH                         CH2OH    COH
    |        |                           |        |
    CHOH    (CHOH)4                      CHOH    (CHOH)3
    |        |                           |        |
   ,CH       CH2                        ,CH       CH
  / |        |                         / |       /|
O<  (CHOH)2  |                       O<  (CHOH)2 / CH2OH
  \ |        |                         \ |      /
   `CH       |                          `CH    /
     \______/                             \___O
        O
```

Das bei der Maltose über das Hydrat und über das Verhalten zur FEHLING'schen Lösung Bemerkte gilt in gleicher Weise auch für die Laktose, desgleichen das von PERKIN aus der Grösse des magnetischen Drehungsvermögens Gefolgerte.

Da das Oson des Milchzuckers bei der Hydrolyse Galaktose und Glykoson, die Laktobionsäure Galaktose und Glykonsäure, und die durch Oxydation der Laktobionsäure gewonnene Galakto-Arabinose Galaktose und Arabinose liefert, so gehört nach FISCHER (a. a. O.), und nach RUFF und OLLENDORFF (B. 33, 1804), der Aldehydrest des Milchzuckers offenbar der Traubenzuckergruppe an; aus der Thatsache, dass die Galakto-Arabinose ein Osazon bildet, demnach die Gruppe —CHOH.COH enthält, folgt zugleich, dass auch in der Laktose eine Gruppe —CHOH.CHOH .COH vorhanden sein muss, wodurch die Zahl der gemäss FISCHER's Formel zulässigen Combinationen entsprechend eingeschränkt wird (RUFF und OLLENDORFF, B. 33, 1805).

Aus dem Verhalten der Laktose gegen Alkalien und Bleihydroxyd, die aus diesem Zucker d-Galaktose und ein Glykose-Anhydrid (?) abspalten, haben LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 18, 148; Z. 49, 726) den umgekehrten Schluss gezogen wie FISCHER, dass nämlich die Aldehydgruppe des Milchzuckers dem Galaktosereste zugehöre. Ob diese Folgerung zu Recht besteht, und wie der herrschende Widerspruch zu beheben wäre, bleibt vorerst unaufgeklärt; weitere Untersuchungen in dieser Richtung bieten desto mehr Interesse, als mit der Art der Bindung zwischen den Monosen vielleicht auch noch andere Eigenschaften des Milchzuckers verknüpft sind, z. B. die, mit Alkalien Isosaccharin zu liefern, was weder d-Glykose noch d-Galaktose für sich allein vermögen (RUFF, B. 35, 2361).

Der Melibiose schrieb FITTIG folgende Constitution zu:

```
   CH2OH          CH2OH
    |               |
  (CHOH)3         (CHOH)3
    |               |
   /CH             /C—CH2OH
 O<  |           O<  |
   \CH             \CH
      \           /
        ———O———
```

In Wirklichkeit muss ihr jedoch eine Formel zukommen, die den oben angegebenen II, III oder IV analog ist, jedoch die Aldehydgruppe der Galaktose an eine andere alkoholische Gruppe des Traubenzuckers gebunden enthält; die in der Melibiose noch vorhandene Aldehydgruppe gehört, ebenso wie beim Milchzucker, dem Traubenzuckerreste an (SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 22, 3118).

Aus den übrigen Gruppen der Disaccharide ist noch die Glyko-Apiose zu erwähnen, deren Constitution nach VONGERICHTEN (A. 321, 71) vermuthlich die nachstehende ist:

```
    CH2OH
    .
    CHOH
    .
   /CH          CH2OH
  / .           .
 O  CHOH        C(OH)—CH2
  \ .           .        |
   \CH———O\     CHOH     |
    \.     \    .        |
     CHOH   \CH———————O
```

Von den Zuckerarten $C_{18}H_{32}O_{16}$ ist nur die Raffinose genügend untersucht, um ihr eine Constitutionsformel zuertheilen zu können; SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 22, 1678 und 3118; 26, 2930) geben als solche an:

```
                                    O
                          /‾‾‾‾‾‾‾‾‾  \
     CH2OH              /CH            \  CH2OH
      |                / |              \  |
     CHOH            O<  (CHOH)2         \C
      |                \ |               /|
     /CH                \CH            O<  (CHOH)2
    / |                  |               \|
  O<  (CHOH)2           CHOH              \CH
    \ |                  |                 |
     \CH                CH2               CH2OH
        \               /
          ———O———
```

Der in der Mitte stehende Traubenzuckerrest wäre demnach zur Linken mit dem Galaktosereste so wie im Milchzucker, zur Rechten mit dem Fruktosereste so wie im Rohrzucker verbunden, woraus sich das ganze chemische Verhalten der Raffinose, und namentlich die partielle Inversion zu Melibiose und d-Fruktose, genügend erklären soll. Dem gegenüber ist jedoch daran zu erinnern, dass zwar die Art der Fruktosebindung im Einklange mit den Beobachtungen von FISCHER (H. 26, 60) sowie von BOURQUELOT und HÉRISSEY (C. r. 135, 399) steht, denen gemäss Invertin Fruktose aus allen Polysacchariden abspaltet, die sie in gleicher Art wie die Saccharose eingelagert enthalten, dass hingegen die Bindung des Galaktoserestes unmöglich so beschaffen sein kann wie im Milchzucker, vielmehr mit jener in der Melibiose übereinstimmen muss; ferner ist nach SCHEIBLER's Formel nur ein Hendekacetat möglich, während TANRET ein Dodekacetat dargestellt hat (Bl. III, 13, 261).

In ähnlicher Weise wie in der Raffinose müssen die Monosen in den übrigen, nicht reducirenden Triosen gebunden sein, während die reducirenden, z. B. Manna-Trisaccharid und Rhamninose, jedenfalls noch eine Aldehydgruppe enthalten.

Versuche, die Constitution der Zuckerarten auf synthetischem Wege zu erforschen und aufzuklären, sind schon in älterer Zeit wiederholt gemacht worden, ohne jedoch zum gewünschten Ziele zu führen. LAVOISIER hielt die Wiedervereinigung von Kohlensäure und Alkohol zu Glykose für möglich, ein Gedanke, den neuerlich VAN 'T HOFF wieder aufnahm (Z. anorg. Chem. 18, 17), indem er es für denkbar erklärte, dass ein solcher Vorgang unter dem Einflusse der Zymase stattfinde, sobald der Grenzgegendruck der Kohlensäure überschritten werde; ABERSON (R. 22, 78) versuchte aber vergeblich in dieser Richtung Anhaltspunkte zu finden. Nach LEUCHS sollte die Elektricität aus Luft und Humus Zucker und Stärke bilden; die in Aussicht gestellten experimentellen Belege für diese Behauptung sind jedoch niemals beigebracht worden. DÖBEREINER sowie THÉNARD glaubten, aus einem stark comprimirten Gemenge von Kohlensäure und Methan unter dem Einflusse der dunkeln elektrischen Entladung, gemäss der Gleichung $3\,CO_2 + 3\,CH_4 = C_6H_{12}O_6$, Traubenzucker dargestellt zu haben, befanden sich jedoch hierin, nach BERTHELOT, in völligem Irrthume, wie schon daraus hervorgehe, dass die Verbrennungswärme des Gasgemenges $3\,CO_2 + 3\,CH_4$ kleiner sei als jene eines Molecüles Traubenzucker; hingegen soll es nach BERTHELOT nicht ausgeschlossen sein, dass sich aus Kohlenoxyd und

Kohlensäure nebst überschüssigem Wasserstoffe durch Condensation in Folge dunkler elektrischer Entladung Zuckerarten oder andere Kohlenhydrate bilden (C. r. 126, 609). Angaben von MAUMENÉ (J. fabr. 35, 4) über die Gewinnung von Glykose aus einem Gemenge gleicher Gewichtstheile Kohlensäure und Methan mit Wasserdampf, müssen als unwahrscheinlich, ähnliche Behauptungen von PELLEGRINI (Bl. Ass. 11, 552) sogar als schwindelhaft bezeichnet werden. SLOSSE hat seine Beobachtungen (Chz. 22, 425 und 577) über die Entstehung von Traubenzucker aus 1 Vol. trockenen oder feuchten Kohlenoxydes und 2 Vol. Wasserstoff selbst als „noch unsicher" charakterisirt (Bl. B. 12, 127). Wie es mit der schon von LEPLAY vorgebrachten und neuerdings von WALTHER (Chz. 25, 1151; 26, 763 und 1001; 27, 78 und 91) wieder aufgenommenen Lehre von der schrittweisen elektrolytischen Reduction in Wasser gelöster Kohlensäure zu organischen Säuren, Pentosen, Hexosen, Disacchariden, Gummi- und Pektinstoffen u. dgl. steht, ist bisher ebenfalls noch äusserst fraglich. Aus Oxalsäure-Ester wollte LOEWIG (J. pr. I, 83, 129) durch allmähliche Reduction einen zuckerartigen, gährungsfähigen Syrup erhalten haben, unterlag hierbei aber nach BRUNNER (B. 3, 974), sowie STEYRER und SENG (M. 17, 622) zweifellos einer Täuschung. DEMOLE (B. 9, 40) hoffte, zur Glykose durch Polymerisation eines hydroxylirten Aethylenoxydes $O\!\left\langle\begin{array}{l}CHOH\\ |\\ CH_2\end{array}\right.$ zu gelangen, das allerdings noch nicht bekannt ist, vielleicht aber aus dem gechlorten Aethylenoxyde C_2H_3ClO von SABANEJEFF (A. 216, 256) darzustellen wäre. Auf einige Substanzen, die in naher Beziehung zu den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ stehen könnten, wies LIPPMANN hin (Z. 37, 388); zu diesen gehören das Hexachlorhexan, Hexabromhexan und Octobromhexan (MERZ und WEITH, B. 11, 2248; LE BEL, C. r. 111, 112), die Diallyle und Diallylene (WAGNER, B. 21, 3343; GRINER, Chz. 13, 1677), das Aldol des Akroleïns, $CH_2{=}CH.CHOH.CH{=}CH.COH$ (LOBRY DE BRUYN, C. 85, 961), und das Hexadiindol, $CH_2OH.C{\equiv}C{-}C{\equiv}C.CH_2OH$ (LESPIEAU, C. r. 123, 1295; A. ch. VII, 11, 232); endlich würde vielleicht das Silbersalz der Tetrabromadipinsäure beim Kochen mit Wasser ebenso Zuckersäure oder eine Isomere liefern, wie jenes der Dibrombernsteinsäure Weinsäure. Auf die Möglichkeit der Entstehung von Glykose durch Aldol-artige Condensation von Glycerinaldehyd, $CH_2OH.CHOH.COH$, oder Glykolsäurealdehyd, $CH_2OH.COH$ (den man selbst wieder auf gleiche Weise

aus Formaldehyd H.COH entstanden denken kann), machten PRZIBYTEK (C. 81, 214) und DEMOLE (B. 9, 46) schon zu einer Zeit aufmerksam, zu der diese Aldehyde selbst noch unbekannt waren; endlich versuchte bereits BUTLEROW (C. r. 53, 143), Formaldehyd zu Glykose zu condensiren, indem er Trioxymethylen, $(CH_2O)_3$, mit Kalkmilch behandelte, und gelangte dabei zu dem von ihm als Methylenitan $C_7H_{14}O_6$ bezeichneten, und als wahre Zuckerart betrachteten Körper, ohne jedoch diese auch aus thermochemischen Gründen sehr merkwürdige Reaction, — nach BERTHELOT und ANDRÉ (A. ch. VII, 11, 71) ergiebt sich für $6\,CH_2O = C_6H_{11}O_6$, alles gelöst, die Bildungswärme zu $+57{,}6$ Cal. —, des Näheren zu verfolgen.

In systematischer, dem Gedankengange wie der Ausführung nach gleich hervorragender Weise wurde jedoch die Synthese der Zuckerarten erst durch FISCHER bewirkt, dessen bewunderungswürdige Arbeiten zugleich auch die Configuration der einzelnen Zucker, und ihre Einreihung in die weiter oben an der Hand der Theorie entwickelten Schemata aufklärten.

Als Ausgangspunkt für die Synthese der Zuckerarten kann man den Formaldehyd H.COH betrachten, den BUTLEROW (a. a. O.) sowie LOEW (J. pr. II, 33, 321; B. 22, 475) zu gährungsfähigen Zuckern $C_6H_{12}O_6$ zu condensiren vermochten, unter denen sich, nach FISCHER (B. 21, 989; 22, 359), auch die anfangs α-Akrose benannte Zuckerart befindet; diese nämliche Zuckerart erhielten aber zuerst FISCHER und TAFEL (B. 20, 3384) durch aldolartige Condensation der Rohglycerose (bezw. ihrer Bestandtheile, des Glycerinaldehydes $CH_2OH.CHOH.COH$, und des Dioxyacetons $CH_2OH.CO.CH_2OH$) mittelst verdünnter Alkalien, gemäss der Gleichung $2\,C_3H_6O_3 = C_6H_{12}O_6$, sowie (neben β-Akrose) durch Behandlung von Akroleïndibromid mit Basen, gemäss der Gleichung $2\,C_3H_4Br_2O + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,BaBr_2 + C_6H_{12}O_6$, wobei offenbar Triosen als Zwischenproducte entstehen. Wie nun FISCHER erkannte, ist die α-Akrose nichts Anderes als i-Fruktose, deren einer Bestandtheil, die l-Fruktose, unmittelbar durch Vergährung einer Lösung der i-Fruktose mittelst Hefe isolirt werden kann, wobei sie unangegriffen zurückbleibt; durch Natriumamalgam lässt sich die i-Fruktose theilweise zu i-Mannit reduciren, dessen gemässigte Oxydation i-Mannonsäure ergiebt. Mit Hülfe des Strychnin- oder Brucin-Salzes gelingt es, diese in ihre Componenten, die d- und die l-Mannonsäure, zu zerlegen, deren erstere auch durch gelinde Oxydation

des gewöhnlichen d-Mannits, und deren letztere auch durch Anlagerung von Blausäure an die gewöhnliche l-Arabinose erhalten wird; die Reduction der Mannonsäure-Laktone ergiebt die d-Mannose und l-Mannose, deren Vereinigungsproduct, die i-Mannose, auch direct durch Oxydation des i-Mannits darstellbar ist, und bei der Vergährung mit Hefe l-Mannose zurücklässt. Durch Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin gehen die d- und l-Mannonsäure theilweise in die stereoisomere d- und l-Glykonsäure über, deren Laktone durch Natriumamalgam zu d- und l-Glykose reducirt werden, und auch, der nämlichen Reaction unterworfen, zum Theil wieder d- und l-Mannonsäure zurück ergeben; die l-Glykonsäure bildet sich ferner, neben l-Mannonsäure, bei der Anlagerung von Blausäure an l-Arabinose, denn da diese Anlagerung die Asymmetrie eines weiteren Kohlenstoffatomes herbeiführt, so können hierbei stets zwei Stereoisomere entstehen, deren Beschaffenheit und deren Mengen von der Configuration des vorhandenen Complexes abhängen, so dass z. B. im vorliegenden Falle vorwiegend l-Mannonsäure, und nur wenig l-Glykonsäure abgeschieden wird.

Die d-Glykose geht durch die Stufen der d-Glykonsäure, d-Zuckersäure, d-Glykuronsäure, und d-Gulonsäure in die d-Gulose über, die, statt der Anordnung $COH.(CHOH)_4.CH_2OH$ des Traubenzuckers, die umgekehrte $CH_2OH.(CHOH)_4.COH$ zeigt; die Stereoisomerie beider Zucker wird daher aufgehoben, sobald beide Endgruppen identisch gemacht werden, z. B. durch Reduction zu d-Sorbit, oder durch Oxydation zu d-Zuckersäure. Ebenso kann man von der l-Glykose zur l-Gulose gelangen, leichter ist diese aber mittelst der l-Gulonsäure zugänglich, die durch Anlagerung von Blausäure an die l-Xylose entsteht; bei der Reduction geben l-Glykose und l-Gulose l-Sorbit, bei der Oxydation l-Zuckersäure.

Die Umlagerung der d-Gulonsäure beim Erhitzen mit Pyridin führt zur d-Idonsäure und zur d-Idose, die der l-Gulonsäure zur l-Idonsäure und l-Idose, und diese Reactionen sind auch umkehrbar; l-Idonsäure ist ferner, neben l-Gulonsäure, bei der Anlagerung von Blausäure an l-Xylose erhalten worden.

Die Synthese der Fruktosen steht mit jener der Glykosen und der Mannosen in unmittelbarem Zusammenhange, da d-Glykose, d-Mannose, und d-Fruktose, bezw. l-Glykose, l-Mannose, und l-Fruktose das nämliche Osazon liefern; das Osazon der d-Glykose oder d-Mannose kann man aber durch die Mittelstufe des Osones (das man reducirt) oder des Osamines (das man mit

salpetriger Säure behandelt) in d-Fruktose, und ebenso das Oson der l-Glykose in l-Fruktose verwandeln. Umgekehrt geben die Fruktosen bei der Reduction, die die Entstehung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatomes bedingt, gleiche Theile d-Mannit und d-Sorbit, bezw. l-Mannit und l-Sorbit, deren Oxydation wieder zu den Mannosen und Glykosen zurückführt.

Um zu einer vollständigen Synthese der zur Dulcitgruppe gehörigen Zuckerarten zu gelangen, gedachte FISCHER (B. 27, 3204) zunächst, die l-Glykose nach WOHL's Verfahren in die l-Arabinose überzuführen, diese in l-Ribose umzulagern, letztere mit Blausäure zu behandeln, und das erhaltene Product einer abermaligen Umlagerung zu unterwerfen. Wegen der vorauszusehenden Schwierigkeit und Umständlichkeit dieses Weges zogen FISCHER und RUFF jedoch vor, einen anderen auszuarbeiten, der auch alsbald zum erwünschten Ziele führte (B. 29, 81; 33, 2142): das Lakton der l-Gulonsäure, die aus l-Glykose ebenso gewonnen werden kann wie d-Gulonsäure aus d-Glykose, wird mittelst Hydroperoxyd und Ferriacetat zu l-Xylose oxydirt, die l-Xylonsäure zu d-Lyxonsäure umgelagert, und die d-Lyxose mit Blausäure verbunden, wobei sie d-Galaktonsäure und d-Talonsäure liefert, deren Laktone man zu d-Galaktose und d-Talose reducirt; auf analoge Weise könnte man von der d-Gulonsäure aus zur l-Galaktose und l-Talose gelangen. Es lässt sich ferner durch Oxydation der d-Galaktose die gewöhnliche i-Schleimsäure, und aus dieser die i-Galaktonsäure darstellen; durch Zerlegung letzterer in ihre Componenten, die d- und l-Galaktonsäure, und durch Reduction der betreffenden Laktone, gelangt man auf andere Weise zur d- und l-Galaktose; letztere bleibt auch bei der Vergährung der aus i-Galaktonsäure gewonnenen i-Galaktose mittelst Hefe zurück. Die Galaktonsäuren endlich lagern sich beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin zum Theil in die stereoisomeren Talonsäuren um (und umgekehrt), deren Laktone bei der Reduction ebenfalls die Talosen liefern.

Durch Einwirkung von Alkali auf d-Galaktose wird diese nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 16, 262) theilweise in d-Tagatose, l-Idose, l-Gulose, und l-Sorbinose umgelagert, welche letztere bei der Reduction l-Sorbit und l-Idit ergiebt, und ebenso kann man von der l-Galaktose zur l-Tagatose, d-Idose, d-Gulose, und d-Sorbinose gelangen. Umgekehrt führt aber auch die theilweise Umlagerung der l- und d-Sorbinose (sowie der entsprechenden Tagatosen, Idosen, und

Gulosen) zur d- und l-Galaktose zurück, und diese Reactionen sind namentlich deshalb von besonderem Interesse, weil sie die ersten waren, die die lange vergeblich angestrebte Ueberführung der Zucker der Mannit- in die der Dulcit-Reihe, und umgekehrt, zu verwirklichen gestatteten. Auf die Gewinnung der i-Tagatose durch Oxydation des Dulcites sei an dieser Stelle nochmals hingewiesen, desgleichen auf die Identität der Osazone der d- bezw. l-Galaktosen, -Talosen, und -Tagatosen, die analog jener der Osazone der Glykosen, Mannosen, und Fruktosen, bezw. der Gulosen, Idosen, und Sorbosen ist.

Die dargelegten Beziehungen der Zuckerarten werden vollständig durch die allgemeinen Methoden ihres Aufbaues und Abbaues bestätigt. Die erstere beruht auf der Anlagerung von Blausäure nach KILIANI's Verfahren, und auf der Reduction der Laktone der so gewonnenen Carbonsäuren mittelst Natriumamalgam nach FISCHER's Vorschrift; berücksichtigt man die bereits oben erwähnte, durch Bildung neuer asymmetrischer Kohlenstoffatome bedingte gleichzeitige Entstehung isomerer Carbonsäuren, so kann kein Zweifel darüber walten, dass man, unter Benutzung dieser Reaction, vom Formaldehyde aus zu sämmtlichen höheren Gliedern der Zuckergruppe aufzusteigen vermag. Umgekehrt gestattet die Methode WOHL's, beruhend auf der Ueberführung der Oxime der Zuckerarten in die Nitrile der entsprechenden Aldonsäuren, und auf der Abspaltung der Cyangruppe dieser Nitrile in Form von Silbercyanid, die höheren Glieder der Zuckergruppe stufenweise abzubauen, wobei man zu einer stets geringeren Zahl von Isomeren, und schliesslich zum Formaldehyde gelangt. Gleichwerthig mit diesem Verfahren, und seinen Ergebnissen nach durchaus mit ihm übereinstimmend, ist jenes von FENTON und RUFF, das die Aldonsäuren jeder Gruppe unmittelbar in die Aldosen der nächst niedrigeren überzuführen ermöglicht. Mit Hülfe jener Mittelglieder der ganzen Reihe, die auch der directen Synthese zugänglich sind, lässt sich der gesammte systematische Auf- und Abbau nach beiden Seiten hin prüfend ergänzen; so z. B. kann man Glycerose auch direct aus Glycerin erhalten, die Tetrosen aus Erythrit und aus Glykolose, u. s. f.; die Anlagerung von Blausäure an die Pentosimine, oder von Cyanammonium an die Pentosen führt zu den amidirten Aldonsäuren der Hexosegruppe (FISCHER und LEUCHS, B. 36, 29), u. dgl.; ferner darf man ERLENMEYER (B. 35, 3770) zufolge erwarten, nach Analogie seiner Synthese des von CRAMER (J. pr. I, 96, 76) aus Seidenleim gewonnenen.

und von FISCHER und LEUCHS (B. 35, 3780) aus Glykolose und Cyanammonium künstlich dargestellten Serins [d. i. α-Amido-Glycerinsäure, $CH_2OH.CH(NH_2).COOH$], — die er durch Condensation der Ameisensäure mit Glykokoll, bezw. der Ester der Ameisensäure mit Hippursäure ausführte —, auch eine solche des Diserins $CH_2OH.CH(NH_2).CHOH.CHOH.CH.(NH_2).CH_2OH$ durch Condensation der Ester von Oxalsäure und Hippursäure einleiten, und so geraden Weges zu Gliedern der Zuckersäure-Gruppe, und zu den entsprechenden Zuckern gelangen zu können; ebenso stellt die, gleichzeitig von ELLINGER (B. 37, 335) sowie NEUBERG und SILBERMANN (B. 37, 341) bewirkte Ueberführung der α-β-Diamino-Propionsäure $CH_2(NH_2).CH(NH_2).COOH$ in Isoserin $CH_2(NH_2).CHOH.COOH$, analoge Uebergänge von anderen Diamino-Säuren (z. B. Lysin, d. i. α-ε-Diamino-Capronsäure, oder Ornithin, d. i. α-δ-Diamino-Valeriansäure) zu amidirten Aldonsäuren und Zuckerarten in Aussicht, also etwa vom Lysin zur Glykosaminsäure und Glykose. Bei directen Synthesen asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltender Körper durch Condensation symmetrischer Verbindungen hat man übrigens nach ERLENMEYER (B. 35, 1938) stets zu berücksichtigen, dass in der Regel nur eine jener verschiedenen Modificationen entsteht, die beim systematischen Aufbaue durch Addition gleichzeitig und neben einander gebildet werden.

Auf Grund der angeführten synthetischen Beziehungen lässt sich nun auch die Configuration der wichtigsten Zuckerarten bestimmen (FISCHER, B. 24, 1836; 24, 2683; 27, 382 und 3208), und zwar wesentlich an der Hand nachstehender Ueberlegungen: Von den zehn Formeln der Tetraoxyadipinsäuren (s. die Tafel auf S. 1681), können für d- und l-Zuckersäure, die enantiomorph und optisch-activ sind, (a) und (k), als inactiv und nicht spaltbar, nicht in Frage kommen; aber auch (f), (g), (h), und (i) sind ausgeschlossen, weil diese Formen, wie ein Blick auf die Tabelle der 16 Hexosen (S. 1679) zeigt, unmöglich aus je zwei Hexosen entstehen können, während doch d-Zuckersäure durch Oxydation der d-Glykose und d-Gulose, l-Zuckersäure durch Oxydation der der l-Glykose und l-Gulose gewonnen wird; es erübrigen demnach nur die Formen (b), (c), (d), und (e). Von diesen lassen sich aber (b) und (c) nicht mit d- und l-Zuckersäure, bezw. mit d- und l-Sorbit, identificiren: die Mannosen sind nämlich mit den Glykosen bei dem mit $\overset{*}{C}$ bezeichneten Kohlenstoffatome der Formel $CH_2OH.(CHOH)_3.(\overset{*}{C}HOH).COH$ stereoisomer, denn so-

bald die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatomes aufgehoben wird, ergeben sie identische Derivate; die entsprechenden Mannozuckersäure bezw. Mannite müssten demnach, falls die Zuckersäuren (b) und (c) wären, die bei $\overset{*}{C}$ stereoisomeren Formeln (a) und (k) besitzen, also optisch-inactiv sein, was sie in Wirklichkeit nicht sind. Von den zehn möglichen Formen der Tetraoxyadipinsäuren verbleiben daher schliesslich für die beiden Zuckersäuren nur (d) und (e), und man bezeichnet willkürlich (e) als d-Zuckersäure, und (d) als l-Zuckersäure.

Es giebt ferner die l-Arabinose optisch-activen l-Arabit und die optisch-active l-Trioxyglutarsäure, die l-Xylose aber optisch inactiven Xylit und die optisch-inactive Xylo-Trioxyglutarsäure; der l-Arabinose muss daher eine der Formen (5), (6), (7), (8), der l-Xylose eine der Formen (1), (2), (3), (4) von den acht für Pentosen möglichen Formeln zukommen (s. die Tafel auf S. 1678). Vergleicht man die 16 Formen der Hexosen (s. die Tafel auf S. 1679) mit den acht Formen der Pentosen, so ergiebt sich, dass von den vier Hexosen, die den beiden Zuckersäuren entsprechen, das sind die Hexosen (7), (8), (9), (10), nur (7) aus der Pentosenform (3) hervorgehen kann, die sich unter den oben für l-Xylose als zulässig angeführten Formeln vorfindet; die Hexosenform (7) entspricht daher der l-Gulose, deren Aldonsäure, die l-Gulonsäure, in der That eine l-Xylosecarbonsäure ist. Da in gleicher Weise l-Glykonsäure aus l-Arabinose gewonnen wird, so entspricht die Hexosenform (8) der l-Glykose, und demgemäss (9) der d-Gulose und (10) der d-Glykose; zugleich ergiebt sich, da die Glykosen die nämlichen Osazone liefern wie die zugehörigen Mannosen und Fruktosen, dass die Formel (11) der l-Mannose, und (12) der d-Mannose zukommt, und dass die d-Fruktose und l-Fruktose nachstehende Configurationen besitzen, die deren Oxydirbarkeit zu Oxalsäure und inactiver Weinsäure ohne Weiteres verständlich machen:

$$
\begin{array}{c}
CH_2OH \\
| \\
CO \\
| \\
HO.C.H \\
| \\
H.C.OH \\
| \\
H.C.OH \\
| \\
CH_2OH
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{c}
CH_2OH \\
| \\
CO \\
| \\
H.C.OH \\
| \\
HO.C.H \\
| \\
HO.C.H \\
| \\
CH_2OH.
\end{array}
$$

Für die d-Idose folgt aus dem Zusammenhange zwischen d-Idonsäure und d-Gulonsäure, sowie aus der Identität des d-Idosazones und des d-Gulosazones, das Formelbild (13), und für die l-Idose, aus analogen Gründen, sowie wegen der Entstehung der l-Idonsäure aus l-Xylose, das Formelbild (14). Letzteres macht es nach FISCHER und FAY (B. 28, 1975) auch ohne Weiteres ersichtlich, dass, entgegen den übrigen Hexosen, die l-Idose bei der Oxydation auf keine Weise i-Weinsäure zu liefern vermag.

Die Beziehungen der l-Gulose zur l-Xylose, der d-Xylose zur d-Gulose, der l-Mannose und l-Glykose zur l-Arabinose, und der d-Mannose und d-Glykose zur d-Arabinose, sowie die Umlagerung der l-Arabinose durch die l-Arabonsäure und Ribonsäure zu Ribose, und die Identität des Osazones der d-Lyxose mit dem l-Xylosazon und des Pentites aus d-Lyxose mit dem d-Arabit, lassen des Weiteren ersehen (s. die Tafel auf S. 1678), dass von den acht Pentosenformen (2) der Ribose, (3) der l-Xylose, (4) der d-Xylose, (6) der l-Arabinose, (7) der d-Lyxose, und (8) der d-Arabinose zugehört, und dass von den vier Formen für Trioxyglutarsäuren bezw. Pentite (s. die Tafel auf S. 1679) entsprechen: (α) dem Adonit bezw. der i-Säure vom Smp. 170°, (β) dem Xylit bezw. der i-Säure vom Smp. 152°, (γ) dem l-Arabit bezw. der optisch activen Säure vom Smp. 127°, (δ) dem d-Arabit bezw. der optisch activen Säure vom Smp. 128°.

Zu den nämlichen Ergebnissen gelangt man auch, wenn man von der l-Xylose ausgeht: einerseits liefert diese eine optisch-inactive Trioxyglutarsäure, muss also einer der Pentosenformen (1), (2), (3), (4) entsprechen, andererseits leiten sich von ihr die l-Gulose und l-Idose ab, deren zugehörige Dicarbonsäuren beide optisch-activ sind. Wäre nun die l-Xylose (1) oder (2), so müsste die l-Zuckersäure oder die l-Idonsäure der Form (α) entsprechen, die jedoch optisch-inactiv ist; demnach können den beiden möglichen Xylosen nur die Formeln (3) und (4), daher den Ribosen (1) und (2), den Arabinosen (6) und (8), und den Xylo- und Ribo-Trioxyglutarsäuren (β) und (α) zukommen. Bezeichnet man nun die natürlich vorkommende l-Xylose willkürlich als (3), so muss l-Arabinose (6) sein, da man von beiden Pentosen, durch Blausäureanlagerung und Oxydation, zur l-Zuckersäure (d) zu gelangen vermag; aus diesen Formeln für l-Xylose, l-Arabinose und l-Zuckersäure, ergeben sich aber alle übrigen genau ebenso, wie sie

im Vorstehenden, jedoch auf ganz unabhängigem Wege, entwickelt wurden.

In vollständiger Uebereinstimmung mit den gegebenen Darlegungen befinden sich auch, wie ein Blick auf die betreffenden Tafeln klar ersehen lässt, die Uebergänge bei einigen verwickelteren Reactionen, z. B. bei den wechselseitigen Umlagerungen der d-Glykose, d-Mannose, und d-Fruktose unter dem Einflusse der Alkalien, bei der Synthese der beiden Glykosaminsäuren und Glykosamine aus den beiden Arabinosen, bei der Abspaltung von l-Xylose aus d-Glykuronsäure durch Fäulnissbacterien (SALKOWSKI und NEUBERG, H. 36, 261), u. s. f.; in letzterem Falle z. B. ergiebt sich ohne Weiteres, dass aus d-Glykuronsäure

```
     COH                           COH
      |                             |
   H—C—OH                       H—C—OH
      |                             |
  HO—C—H            nur        HO—C—H
      |                             |
   H—C—OH                       H—C—OH
      |                             |
   H—C—OH                        CH2OH
      |
     COOH
```

d. i. l-Xylose, hervorzugehen vermag. Indessen sei auch an dieser Stelle nochmals daran erinnert, dass nach WOHL diese Reaction zwar zum ersten Male einen Weg von der d-Glykose über die Glykuronsäure, l-Xylose, l-Gulose, und l-Zuckersäure zur l-Glykose erschlossen hat, aber keinen unmittelbaren Uebergang eines Gliedes der d-Reihe in eines der l-Reihe darstellt, da die l-Xylose so nur deshalb genannt wurde, weil man zuerst ihren Zusammenhang mit der l-Gulonsäure erkannte, während man sie fraglos als d-Xylose bezeichnet hätte, wäre zuerst zufälliger Weise ihre Entstehung aus d-Lyxose entdeckt worden. NEUBERG wendet jedoch hiergegen ein, dass zwar die dargelegten Betrachtungen für den speciellen Fall der Glykuronsäure bis zu einem gewissen Grade zutreffend erscheinen mögen, dass dagegen in analogen anderen Fällen mittelst der biologischen Methode auch ein directer Uebergang von der d- in die l-Reihe zu erwarten stehe, z. B. von der d-Galakturonsäure zu der eindeutig bestimmten l-Arabinose:

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ H.C.OH \\ | \\ HO.C.H \\ | \\ HO.C.H \\ | \\ H.C.OH \\ | \\ COOH \end{array} = CO_2 + \begin{array}{c} COH \\ | \\ H.C.OH \\ | \\ HO.C.H \\ | \\ HO.C.H \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Von den Methyl-Pentosen ist die Rhamnose ein Derivat der Pentosenform (5), die bei der Oxydation dieselbe Trioxyglutarsäure liefert, wie die l-Arabinose; mit Blausäure erhält man aus Rhamnose eine Rhamnohexonsäure, die beim Erhitzen mit Pyridin eine zweite liefert; diese beiden Säuren müssen bei dem mit $\overset{*}{C}$ bezeichneten Kohlenstoffatome der Formel $CH_3.(CHOH)_4.\overset{*}{C}HOH.COOH$ stereoisomer sein, da ihre Oxydation zur Schleimsäure, bezw. zur l-Taloschleimsäure führt. Hieraus ergeben sich folgende Configurationen, die die Rhamnose als Reductionsproduct entweder der l-Mannose oder der l-Gulose erscheinen lassen, da sie an den mit ? bezeichneten Stellen vorerst noch unsicher sind, und zwischen denen eine Entscheidung, wie sie (im Sinne des Ersteren) Winther (B. 28, 3000) auf Grund gewisser, bei der Milchsäuregährung hervortretender Analogien treffen wollte, nach Fischer (B. 29, 1379) zunächst noch unmöglich ist:

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ ?HO—C—H \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} COH \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ ?H—C—OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

(für Rhamnose).

```
      COOH                      COOH
       |                         |
  HO—C—H                    H—C—OH
       |                         |
   H—C—OH                   H—C—OH
       |                         |
   H—C—OH        oder       H—C—OH
       |                         |
  HO—C—H                   HO—C—H
       |                         |
 ?HO—C—H                   ?H—C—OH
       |                         |
      CH3                       CH3
```

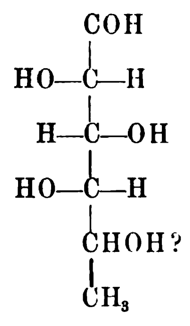
(für α- und β-Rhamnohexonsäure).

Der Schleimsäure kommt also jedenfalls nachstehende Configuration zu:

```
      COOH
       |
   H.C.OH
       |
  HO.C.H
       |
  HO.C.H
       |
   H.C.OH
       |
      COOH,
```

von den zehn möglichen Formen der Tetraoxyadipinsäuren entspricht ihr demnach (k), und im Einklange hiermit steht ihre optische Inactivität, ihre Oxydation zu Traubensäure, sowie die Entstehung zweier isomerer, nach FISCHER (B. 27, 352; A. 288, 139) optisch-activer Pentoxy-Pimelinsäuren bei der Oxydation der α- bezw. β-Galaheptonsäure; l-Taloschleimsäure ist (b), d-Taloschleimsäure (c), und von den 16 Hexosenformen ist daher (15) als l-Galaktose, (16) als d-Galaktose, (3) als l-Talose, und (5) als d-Talose zu betrachten, womit der Abbau der d-Galaktose zu d-Lyxose, sowie die Entstehung von d-Galaktose und d-Talose aus d-Lyxose bestens übereinstimmt (WOHL und LIST, B. 30, 3101). Es sind ferner der optisch-inactiven Alloschleimsäure die, neben (k) einzig vorhandene optisch-inactive Form (a), und der d- und l-Idonzuckersäure die allein noch übrigen Formen (h) und (i) zuzuschreiben; die den beiden Idonzuckersäuren entsprechenden Idosen müssen also auch hiernach die Hexosenformen (13) und (14) besitzen.

Von den übrigen Methylpentosen ist nur die Isorhamnose ihrer Configuration nach bekannt, die, ihren Beziehungen zur Rhamnose gemäss, allein



sein kann. Dass die Fucose und Rhodeose ein zusammengehöriges Paar optischer Antipoden vorstellen, hat VOTOČEK wahrscheinlich gemacht (Z. B. 27, 15) und TOLLENS (Z. 54, 72) bestätigt, ihre Formeln lassen sich aber vorerst, mangels ausreichender Untersuchungen, nicht ableiten.

Für die theoretisch möglichen Pentosen und Hexosen, nebst den zugehörigen Pentiten und Hexiten, bezw. Trioxyglutarsäuren und Tetraoxyadipinsäuren, ergeben sich daher folgende Reihen (s. die Tafeln auf S. 1678 bis 1681):

I. Aldopentosen	Pentite	Trioxyglutarsäuren
(1) — (2) Ribose	(α) Adonit	(α) Ribo-Trioxyglutarsäure vom Schmelzp. 170°.
(3) l-Xylose (4) d-Xylose	(β) Xylit	(β) Xylo-Trioxyglutarsäure vom Schmelzp. 152°.
(5) — (6) l-Arabinose	(γ) l-Arabit	(γ) l-Trioxyglutarsäure vom Schmelzp. 127°.
(7) d-Lyxose (8) d-Arabinose	(δ) d-Arabit	(δ) d-Trioxyglutarsäure vom Schmelzp. 128°.

II. Aldohexosen	Hexite	Tetraoxyadipinsäuren
(1) (2) } Allosen	(a) —	(a) Alloschleimsäure.
(3) l-Talose (4) —	(b) l-Talit	(b) l-Taloschleimsäure.
(5) d-Talose (6) —	(c) d-Talit	(c) d-Taloschleimsäure.

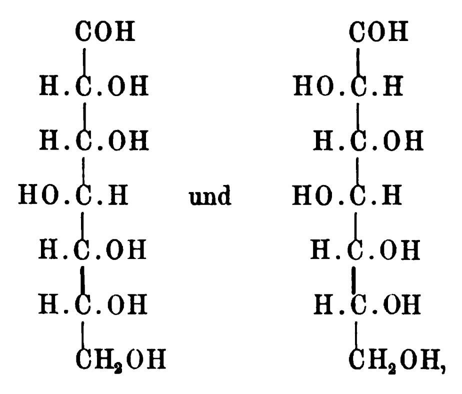
II. Aldohexosen	Hexite	Tetraoxyadipinsäuren
(7) l-Gulose (8) l-Glykose } . .	(d) l-Sorbit	(d) l-Zuckersäure.
(9) d-Gulose (10) d-Glykose } . .	(e) d-Sorbit	(e) d-Zuckersäure.
(11) l-Mannose . .	(f) l-Mannit	(f) l-Mannozuckersäure.
(12) d-Mannose . .	(g) d-Mannit	(g) d-Mannozuckersäure.
(13) d-Idose . .	(h) d-Idit	(h) d-Idozuckersäure.
(14) l-Idose . .	(i) l-Idit	(i) l-Idozuckersäure.
(15) l-Galaktose (16) d-Galaktose } . .	(k) Dulcit	(k) Schleimsäure.

Wie man sieht, sind von den Trioxyglutarsäuren und Pentiten alle Formen, und von den Aldopentosen je eine oder zwei Formen aus jeder der vier Gruppen bekannt. Desgleichen sind bereits alle zehn Glieder der Zuckersäurereihe dargestellt, in der daher die Norisozuckersäure, als deren inneres Anhydrid die sogenannte Isozuckersäure betrachtet wird, keinen Platz mehr finden kann; dies spricht, gegenüber NEUBERG's Auffassung der Chitose als einer von den Ribosen derivirenden Aldose (B. 35, 4009), wesentlich zu Gunsten der Ansichten von FISCHER und ANDREAE (B. 36, 2587), denen gemäss Chitose keine Hexose $C_6H_{12}O_6$ ist, sondern ein Hexosen-Anhydrid $C_6H_{10}O_5$, also eine, durch gleichzeitige Abspaltung von Ammoniak und Wasser aus dem Glykosamin entstandene Substanz; hiermit stimmt auch das ganze sonstige Verhalten der Chitose gut überein, namentlich auch die Unmöglichkeit, Chitose durch Reduction des Laktones der sogenannten Chitonsäure zu gewinnen, die eben keine etwa der Glykonsäure analoge Aldonsäure ist, sondern eine Hydrofuran-Carbonsäure (s. oben). Im Einzelnen bedürfen jedoch die Beziehungen der hiernach mit den Glykosanen isomeren Chitose zum Glykosamin und zur Glykose noch näherer Untersuchung, und auch betreffs der Chitose-Derivate sind noch mancherlei Unklarheiten endgültig zu beheben.

Von den noch fehlenden Hexosenformen wird man vermuthlich die Allosen (1) und (2) aus der optisch-inactiven Alloschleimsäure auf analogem Wege erhalten wie die beiden Galaktosen aus der gewöhnlichen Schleimsäure, und (4) sowie (6) werden zu den Talosen in der nämlichen Beziehung stehen, wie die Glykosen zu den Gulosen.

In ähnlicher Weise wie die der Hexosen, kann man auch

die Configurationen der höheren Zuckerarten ableiten; die der α- und β-Glykoheptose sind z. B.:



und lassen sogleich erkennen, dass die Oxydation der ersteren zu einer durch Compensation optisch-inactiven, die der zweiten zu einer optisch-activen Pentoxy-Pimelinsäure führen muss.

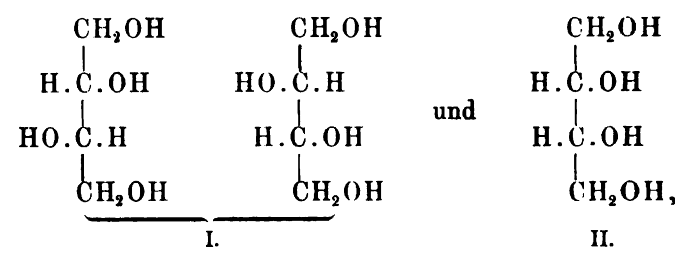
Betreffs der Tetrosen (s. die Tafeln auf S. 1676 und 1677) ergiebt sich Formelbild (1) für d-Erythrose und (4) für l-Erythrose aus deren Beziehungen zur d- und l-Arabonsäure, sowie (2) für l-Threose aus deren Beziehung zur l-Xylonsäure; aus d-Xylonsäure wird man auf analogem Wege offenbar (3), die d-Threose, erhalten können. Durch Reduction bezw. Oxydation liefern (1) und (4) inactiven Anti- oder Meso-Erythrit, bezw. inactive Anti- oder Meso-Weinsäure (α), während l-Threose den l-Erythrit bezw. die l-Weinsäure (β), und d-Threose jedenfalls den d-Erythrit bezw. die d-Weinsäure (γ) ergiebt (Ruff, B. 32, 3672; Wohl, B. 32, 3666; Maquenne und Bertrand, C. r. 132, 149). Uebereinstimmende Schlüsse lassen sich aus der von Griner (C. r. 116, 723; 117, 553) bewirkten directen Synthese der Erythrite ziehen. Behandelt man nämlich das von Berthelot synthetisch dargestellte Divinyl, $CH_2{=}CH.CH{=}CH_2$, mit überschüssigem Brom, so bilden sich zwei stereoisomere Dibromide, ein festes (I) als Haupt-, und ein flüssiges (II) als Nebenproduct:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{r} H.C.CH_2Br \\ \| \\ BrH_2C.C.H \\ \text{I.} \end{array} & \qquad & \begin{array}{l} H.C.CH_2Br \\ \| \\ H.C.CH_2Br \\ \text{II.} \end{array} \end{array}$$

Oxydirt man diese mit Kaliumpermanganat, so erhält man die Bromhydrine:

$$\begin{array}{ccc} H.C(OH).CH_2Br & & H.C(OH).CH_2Br \\ | & & | \\ BrH_2C.(HO)C.H & & H.C(OH).CH_2Br, \\ \text{I.} & & \text{II.} \end{array}$$

und aus diesen mittelst Kali die Erythrite:



deren ersterer (I) der Racemo-Erythrit vom Smp. 83° ist, der der Traubensäure entspricht und in seine enantiomorphen, entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzenden Componenten spaltbar ist, während der letztere (II) den gewöhnlichen, durch intramoleculare Compensation inactiven, nicht spaltbaren Meso- oder Anti-Erythrit vom Smp. 135° darstellt, dessen zugehörige Weinsäure die ebenfalls optisch-inactive und nicht spaltbare Meso- oder Antiweinsäure ist. Zu den nämlichen Erythriten gelangt man, wenn man die beiden oben erwähnten Bromide mittelst festen Kalis in die beiden Erythrendioxyde

$$\overset{O}{\widehat{CH_2.CH_2}}.\underset{O}{\widetilde{CH_2.CH_2}} \quad \text{und} \quad \overset{O}{\widehat{CH_2.CH_2}}.\overset{O}{\widehat{CH_2.CH_2}}$$

überführt, und diese mit heissem Wasser kocht, oder ihre Hydroxylamin-Verbindungen mit Salzsäure zerlegt (PRZIBYTEK, C. 87, 1539; B. 17, 1092). Von den Erythriten ausgehend, kann man, unter Anwendung der bekannten Methoden, aus dem d- und l-Erythrit die beiden Threosen, und aus dem Mesoerythrit (bei dem dann Asymmetrie des einen Kohlenstoffatomes eintritt) die beiden Erythrosen erhalten; mit der bei der Oxydation des Mesoerythrits entsehenden d-l-Erythrose ist auch die von FISCHER durch Condensation der Glykolose dargestellte identisch (RUFF und MEUSSER, B. 34, 1366).

Für die von FISCHER (B. 29, 1381) aus Rhamnose gewonnene Methyl-Tetrose, deren Oxydation zur d-Weinsäure führt, ergiebt sich aus diesen Beziehungen die Configuration:

```
      COH                 COH               COOH
       |                   |                 |
   H—C—OH              H—C—OH            H—C—OH
       |                   |                 |
   H—C—OH             HO—C—H            HO—C—H
       |                   |                 |
  HO—C—H                CHOH?              COOH
       |                   |            d-Weinsäure,
     CHOH?               CH3
       |             Methyltetrose
     CH3
   Rhamnose
```

und das auf Grund dieser Reaction anzunehmende Formelbild für d-Weinsäure stimmt bestens mit der Entstehung dieser Säure bei der Oxydation der d-Glykose überein, und bestätigt die Richtigkeit des weiter oben für diesen Zucker gewählten Formelbildes (10).

Was die Keto-Hexosen anbelangt, so ist die Configuration der beiden Fruktosen weiter oben erörtert worden. Für die Sorbinosen, die zu den Gulosen und Idosen, und für die Tagatosen, die zu den Galaktosen und Talosen im nämlichen Verhältnisse stehen wie die Fruktosen zu den Glykosen und Mannosen, ergeben sich, diesen Beziehungen gemäss, die Configurationen:

```
      CH2OH           CH2OH            CH2OH            CH2OH
        |               |                |                |
        CO              CO               CO               CO
        |               |                |                |
  HO—C—H          H—C—OH          HO—C—H           H—C—OH
        |               |                |                |
   H—C—OH         HO—C—H          HO—C—H           H—C—OH
        |               |                |                |
  HO—C—H          H—C—OH           H—C—OH          HO—C—H
        |               |                |                |
      CH2OH           CH2OH            CH2OH            CH2OH
  d-Sorbinose     l-Sorbinose      d-Tagatose       l-Tagatose.
```

Bestätigt werden diese durch den Uebergang der Galaktosen in die Sorbinosen (Lobry de Bruyn und van Ekenstein, R. 19, 1), der sich vermuthlich durch das Medium der Tagatosen vollzieht, z. B. bei der d-Galaktose:

```
     COH              CH2OH             CH2OH
      |                 |                 |
  H—C—OH               CO                CO
      |                 |                 |
 HO—C—H            HO—C—H             H—C—OH
      |                 |                 |
 HO—C—H            HO—C—H            HO—C—H
      |                 |                 |
  H—C—OH            H—C—OH            H—C—OH
      |                 |                 |
     CH2OH             CH2OH             CH2OH
```

d-Galaktose d-Tagatose l-Sorbinose.

Die oben angegebene Formel für d-Sorbinose empfahl auch schon BERTRAND (C. r. 126, 102) auf Grund eines, die Unvergährbarkeit dieses Zuckers durch Bacterium xylinum betreffenden Analogieschlusses, und folgerte aus ihr die Entstehung von d-Sorbit und d-Idit bei der Reduction.

In ganz analoger Weise wie für die Keto-Hexosen lassen sich die Configurationsformeln für die Keto-Pentosen und Keto-Tetrosen ableiten; die für d-Erythrulose, jene Ketose, die BERTRAND durch Oxydation des Anti-Erythrits mittelst Bacterium xylinum gewann (C. r. 130, 1330 und 1492), ist z. B.

```
    CH2OH
     |
 H—C—OH
     |
    CO
     |
    CH2OH,
```

und lässt unmittelbar ersehen, dass bei der Reduction gleichzeitig

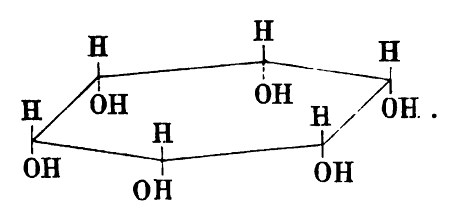
```
    CH2OH             CH2OH
     |                 |
 H—C—OH            H—C—OH
     |        und      |
 H—C—OH           HO—C—H
     |                 |
    CH2OH             CH2OH,
```

also Anti-Erythrit und d-Erythrit, entstehen müssen.

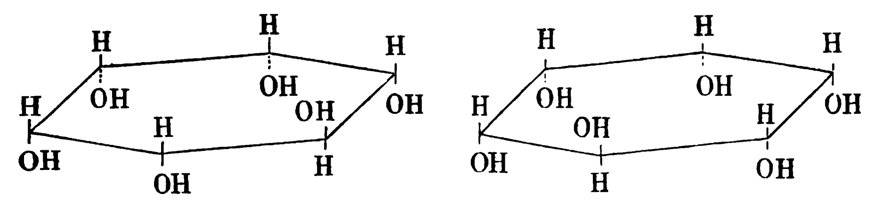
Aus der Reihe der Derivate von Ketonsäure-Charakter ist die d-Oxyglykonsäure zu erwähnen, die nach BERTRAND (C. r. 127, 728) durch Bacterium xylinum aus d-Glykonsäure entsteht, und die Configuration besitzt:

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ HO—C—H \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ CO \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Unter den Cyklosen kann man nach VAN 'T HOFF die Inosite betreffs ihrer Configuration auf Grund der Anschauungen BAEYER's (A. 245, 103) beurtheilen. Betrachtet man das Sechseck-Schema des Benzols als horizontale Ebene, und denkt sich die OH- und H-Gruppe ober- und unterhalb dieser Ebene vertheilt, so muss der gewöhnliche, optisch-inactive, und nicht spaltbare Inosit (Meso- oder Anti-Inosit) jedenfalls nachstehende symmetrische Form besitzen:



Dem d- und l-Inosit, die enantiomorph und optisch-activ sind, gehören dann folgende Formen an:



Die übrigen möglichen isomeren Formen, deren nach BOUVEAULT (Bl. III, 11, 144), MAQUENNE, MATTHEWS (C. 98, 205), und ASCHAN (B. 35, 3389) noch sechs, sämmtlich optisch-inactive, denkbar sind, entsprechen dem Scyllit, dem Quercinit, der Phenose, u. s. f.; doch herrscht in dieser Hinsicht noch grosse Unsicherheit, und es ist nach ASCHAN fraglich, ob die üblichen Vorstellungen, namentlich hinsichtlich der Bedingungen optischer Activität, hier überhaupt noch ausreichen; nach MOHR (J. pr. II, 68, 369) ist

dies indessen, wenn man sie entsprechend erweitert, unstreitig der Fall. Mehrfach ist auch auf Beziehungen der Inosite, oder analoger Derivate des Hexahydrobenzols, zu bestimmten einzelnen Hexosen hingewiesen worden, z. B. von HAZURA und BENEDIKT (M. 6, 702); Sicheres lässt sich jedoch in dieser Richtung nicht aussagen, obwohl der Annahme, dass mindestens einer der Hexosen-Configurationen (als solcher, oder in ihren Derivaten) eine besondere Neigung und Fähigkeit zur Ringschliessung, also zum Uebergange in die Inositform, zuzuschreiben sei, eine gewisse Wahrscheinlichkeit innewohnt.

Für den Quercit sind nach ASCHAN (a. a. O.) 16 isomere Formen denkbar, von denen zwölf optisch-activ, und vier optisch-inactiv sein müssen.

Die Configuration der Disaccharide ist zur Zeit noch völlig unbekannt, und Folgerungen wie die FISCHER's (B. 28, 1429; 35, 3153), dass der Milchzucker, da er wie das β-Methyl-, β-Aethyl-, und β-Phenol-Galaktosid durch Emulsin spaltbar ist, auch selbst der Reihe der β-Galaktoside angehören, oder dass das entgegengesetzte Verhalten von Laktose und Maltose gegen Emulsin und Hefenenzyme auf einen charakteristischen Unterschied in der Art der Glykosidbindung hinweise (H. 26, 60), stehen fast gänzlich vereinzelt da; Aufklärung ist erst durch weiteres Studium der Disaccharide in synthetischer Hinsicht zu erwarten. Von älteren Versuchen in dieser Richtung sei die vermeintliche Rückbildung von Milchzucker, durch Acetyliren eines Gemisches von Galaktose und d-Glykose und Verseifung der angeblich hierbei entstandenen Octacetyl-Laktose erwähnt (DEMOLE, C. r. 89, 481), die schon BERTHELOT (Bl. II, 34, 82) und später HERZFELD (A. 220, 200) als irrthümlich erkannte. Die von FISCHER und ARMSTRONG (B. 35, 3144) ausgeführte Synthese der Isolaktose aus d-Glykose und d-Galaktose unter dem Einflusse der Kefir-Laktoglykase, sowie jene der Melibiose (Galaktosido-Glykose), Glykosido-Galaktose, und Galaktosido-Galaktose aus den Natrium- und Acetochlor-Derivaten der betreffenden Monosen, sind zwar wissenschaftlich von höchster Bedeutung, lassen aber auf die für die Beurtheilung der Constitution und Configuration wesentliche Frage nach der Art der Bindung keinen Rückschluss zu.

Das nämliche gilt für die Synthesen der Maltose bezw. Isomaltose aus d-Glykose mittelst der Maltoglykase nach HILL und EMMERLING (s. oben); durch Einwirkung von Kefir-Lakto-

.glykase auf d-Glykose, sowie durch Umsetzung von Natriumglykosat mit Acetochlorglykose scheint ebenfalls ein (noch mit Reductionsvermögen begabtes) Disaccharid zu entstehen, dessen Natur aber noch nicht erforscht ist (FISCHER und ARMSTRONG, a. a. O.). Versuche, d-Glykose mittelst viel absoluter Blausäure unter Wasserentziehung zu condensiren, — eine Reaction, die beim Aldol zum Ziele führt —, blieben ohne Ergebniss, und es wurde weder Maltose noch Isomaltose erhalten (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN, R. 19, 177).

Rohrzucker suchte DEMOLE (a. a. O.) aus einem Gemenge von d-Glykose und d-Fruktose durch Acetyliren, LOBRY DE BRUYN (a. a. O.) durch Behandeln mit viel absoluter Blausäure, und LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 22, 165) durch Condensation mittelst Schwefel- oder Phosphorsäure von verschiedener Concentration, vergeblich darzustellen. Die Bestrebungen WACHTEL's (Ö. 6, 340), Glykosesulfosäure mit Baryumfruktosat zur Umsetzung zu bringen, missglückten, wie kaum anders zu erwarten war. Durch Einwirkung von Acetochlorglykose auf Natriumfruktosat, oder von Acetochlorfruktose auf Natriumglykosat, sowie durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Fruktose und Acetochlorglykose in Gegenwart von Baryumcarbonat, sollen nach KOLLI und VACHOVIÉ (C. 80, 613) Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ entstehen, deren Vorhandensein jedoch nur aus dem optischen Verhalten der Lösungen gefolgert wurde, und daher keineswegs als bewiesen gelten kann; nach MICHAËL (C. r. 89, 355) erhält man auch beim Zusammenbringen von Acetochlorglykose und Fruktose (neben Essigsäure und Salzsäure) eine krystallisirte Substanz, die vielleicht Rohrzucker ist. Eine Angabe MARCHLEWSKI's (Chz. 20, 455; s. SCHUNCK, S. C. 29, 416), der zufolge Acetochlorglykose und Kaliumfruktosat sich in alkoholischer Lösung zu Saccharose umsetzen sollten, hat seit ihrem ersten Auftauchen keinerlei Bestätigung erfahren, und dürfte um so mehr auf eine Täuschung zurückzuführen sein, als alle Bemühungen von SKRAUP (M. 22, 1037), sowie von KOENIGS und KNORR (B. 34, 981), Acetochlor-, Acetobrom-, oder Acetonitro-Glykose auf Glykose, Fruktose, α-Methylglykosid, u. s. f., in alkoholischer oder methylalkoholischer Lösung, in Gegenwart von Silbercarbonat, Baryumcarbonat, und dergleichen, einwirken zu lassen, ausnahmslos ohne jedes Ergebniss blieben.

Die Beobachtungen über Rückbildung von Rohrzucker beim Erwärmen concentrirter Invertzuckerlösungen auf 115 bis 120°

(HERZFELD, Z. 40, 276), sowie beim längeren Stehen des sogen. optisch-inactiven Zuckers (LEPLAY, Bl. Ass. 3, 166), beruhen ebenfalls auf Irrthum, indem es sich vermuthlich um Substanzen handelt, die Reversionsproducte der einzelnen Monosen, insbesondere der Fruktose sind (WOHL, B. 23, 2084). Ueber die Angabe WROBLEWSKI's (J. pr. II, 64, 1), dass Invertin unter Umständen etwas Rohrzucker aus Invertzucker zurückzubilden vermöge, ist bisher Näheres nicht bekannt geworden. Dass Saccharose bei vielen Keimungs-, Entwickelungs- und Reife-Vorgängen durch Enzyme aus Glykose, Invertzucker, Stärke, und wohl auch Maltose erzeugt wird (s. unten), steht zweifellos fest, und es sei in dieser Hinsicht hier nur auf die Beobachtungen von GRÜSS (C. 97 b, 665; Z. 48, 333) und PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 21, 767; D. Z. 22, 1819) verwiesen; an genaueren Einblicken in das Wesen dieser Vorgänge fehlt es aber noch durchaus.

Dass die Configuration der Zuckerarten und ihrer Derivate auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften in vieler Hinsicht ausschlaggebend einwirkt, ist leicht begreiflich, wenngleich Einzelheiten bisher kaum erforscht, geschweige denn erklärt sind. Als Beispiele mögen nachstehende aufgeführt sein:

1. Mit der Configuration scheint die Spaltbarkeit der racemischen Formen, sowie die Stabilität, Löslichkeit, und Fällbarkeit der Stereoisomeren zusammenzuhängen (WINTHER, B. 28, 3000). Deutlich tritt dies u. a. hervor, wenn es sich um Fällung durch selbst gleichfalls asymmetrisch configurirte Substanzen handelt; so z. B. werden d-Galaktonsäure, l-Mannonsäure, d-Weinsäure, und l-Milchsäure, die sämmtlich die Gruppe

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H—C—OH \\ | \end{array}$$

enthalten, durch Chinin, Chinicin, Conchinin, Strychnin, und Brucin gefällt, ihre optischen Antipoden aber durch Cinchonin, Cinchonicin, Cinchonidin, und Morphin.

2. Configuration und Neigung zur Laktonbildung zeigen, wie schon FISCHER (B. 26, 3226) bemerkte, gewisse Beziehungen. Nach HJELT (B. 29, 1861) ist auch z. B. die Geschwindigkeit dieses Vorganges für l-Mannonsäure, l-Gulonsäure, und α-Glykoheptonsäure annähernd die nämliche, für Zuckersäure und Schleimsäure eine geringere (dabei aber für letztere eine fast doppelt so grosse

wie für erstere), und für l-Arabonsäure, noch mehr aber für l-Glykonsäure, eine äusserst kleine.

3. Auf die Configuration ist die verschiedene Aufnahmefähigkeit zurückzuführen, die sich bei der Bildung der Formale, Acetale, Benzacetale, und Nitrobenzacetale, sowie der Aceton-Verbindungen SPEIER's (B. 28, 2533), u. dergl. bemerklich macht. Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 18, 151 und 305; 19, 178), DELÉPINE (C. r. 131, 745; 132, 968), und SIMONET (Bl. III, 29, 503) liefert z. B. der Dulcit ein Diacetal und Dibenzal, der Mannit und Sorbit aber ein Triacetal und Tribenzal; d-Mannit reagirt mit allen drei Nitrobenzaldehyden, d-Sorbit nur mit der p-Verbindung, Dulcit mit gar keiner; d-Zuckersäure und d-Glykoheptonsäure ergeben ein Monobenzal, l-Xylonsäure und l-Idonsäure ein Dibenzal, während 36 andere Oxysäuren keinerlei derartige Verbindung eingehen, u. s. f. Mit Formaldehyd entsteht nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (R. 22, 159) ein Diformal aus l-Arabinose, l-Xylose, und d-Glykose, und ein Monoformal aus Rhamnose, α-Methyl-Glykosid, d-Mannose, d-Galaktose, d-Fruktose, und d-Sorbose. Untersuchungen von TOLLENS und CLOWES (A. 310, 182; Z. 49, 955) machen es wahrscheinlich, dass Substanzen mit der Mittelgruppe

$$\begin{array}{c} | \\ \mathrm{H{-}C{-}OH} \\ | \\ \mathrm{H{-}C{-}OH} \\ | \end{array}$$

meist wenig Neigung haben, an dieser Methylen anzulagern, so dass z. B. Dulcit nur zwei, Mannit und Sorbit aber drei Gruppen CH_2 binden, desgleichen Schleimsäure kein Methylen aufnimmt, wohl aber d-Zuckersäure. Die Gruppe

$$\begin{array}{c} | \\ \mathrm{OH{-}C{-}H} \\ | \\ \mathrm{H{-}C{-}OH} \\ | \end{array}$$

hingegen zeigt meistens grosse Verwandtschaft zu Methylen, es liefern daher z. B. l-Xylonsäure, d-Glykonsäure, und d-Galaktonsäure Diformale; dass in manchen Fällen nur Monoformale entstehen, z. B. bei der d-Mannonsäure, dürfte auf zwei Ursachen beruhen: a) es reagiren vermuthlich nicht die Säuren als solche, sondern ihre Laktone; bei Bildung von γ- und δ-Laktonen bleibt dann, obwohl zwei isomere Formen möglich, und z. B. bei der l-Mannon-

säure auch bekannt sind, immer nur höchstens eine Hydroxylgruppe disponibel, und es nimmt daher z. B. die Rhamnonsäure als δ-Lakton ein Methylen auf, als γ-Lakton aber keines; b) die Nachbarschaft einer Carboxylgruppe übt einen zuweilen störenden, zuweilen gänzlich hemmenden Einfluss, es bindet z. B. die d-Mannonsäure nur ein Methylen, die Arabonsäure und Rhamnohexonsäure aber gar keines, trotzdem die Formeln letzterer Säuren, bezw. die ihrer γ- und d-Laktone, ein solches Verhalten keineswegs erwarten lassen.

Auch in physiologischer Hinsicht scheint der Configuration der Zuckerarten besondere Bedeutung zuzukommen. Aus den Untersuchungen von FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) und FISCHER (B. 27, 2985 und 32, 3617; H. 26, 60) über die Einwirkung der Hefenarten und der Enzyme auf die verschiedenen Zuckerarten und ihre Verbindungen (namentlich die Glykosid-artigen) geht nämlich hervor, dass deren geometrischer Aufbau für den Eintritt der Gährungen und Hydrolysen mindestens ebenso wichtig, in vielen Fällen aber wichtiger ist als ihre rein chemische Beschaffenheit. So z. B. vergähren mit gewöhnlicher Hefe von allen Monosen nur die d-Glykose, d-Galaktose, d-Mannose, d-Fruktose, und Manno-Nonose, und zwar die d-Galaktose viel langsamer als die übrigen Zucker; die d-Talose aber z. B. wird nicht vergohren, obwohl sie zur d-Galaktose im nämlichen Verhältnisse steht wie d-Mannose zum Traubenzucker. Ebenso ist bereits oben, gelegentlich der Besprechung der einzelnen Zucker und ihrer Derivate, namentlich der Glykosid-artigen, an zahlreichen Stellen auf das so höchst merkwürdige, ja geradezu wählerische Verhalten der Enzyme und Fermente gegen diese Substanzen hingewiesen worden; hier sei z. B. daran erinnert, dass die natürlichen Glykoside von Diastase niemals hydrolysirt werden (BOURQUELOT, J. ph. V, 11, 367), von Ptyalin selten (z. B. Salicin nach STICKER, C. 89, 600), und von Invertin nur ganz vereinzelt und nicht vollständig, z. B. Amygdalin bloss zu Amygdonitril-Glykosid (FISCHER, B. 27, 2985 und 28, 1508); dagegen zerlegt Emulsin leicht und völlig Aesculin, Amygdalin, Arbutin, Coniferin, Helicin, Phloridzin, Piceïn, Populin, Salicin, und deren Halogen-Derivate (FISCHER, a. a. O.; TAMMANN, Z. Ph. 18, 426; BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 121, 693; POTTEVIN, C. r. 136, 179 und C. 1903, 862); ebenso hydrolysiren nach den nämlichen Forschern die Enzyme von Polyporus sulfureus Aesculin, Amygdalin, Arbutin, Coniferin, und Salicin, die von Aspergillus niger

auch noch Helicin, Phloridzin, und Populin (nicht aber Hesperidin, Jalapin, und Solanin), und die von Eurotiopsis Gayoni Amygdalin und Coniferin (nicht aber Salicin); von den Enzymen der niederen Thiere spalten desgleichen einige mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit nur Salicin, Arbutin, Phloridzin, und Coniferin, andere auch Helicin und Amygdalin (oder nur diese), noch andere auch Aesculin (KOBERT, C. 1903b, 1251). Bei einer vergleichenden Untersuchung mit Emulsin und Hefenenzymen fand FISCHER (H. 26, 60; N. Z. 42, 5) folgende Ergebnisse, die es wahrscheinlich machen, dass die natürlichen, durch Emulsin angreifbaren Glykoside gleich der Laktose zur β-Reihe gehören (es bedeutet + positiven, 0 negativen, ? noch unentschiedenen Versuchsausfall):

	Emulsin	Hefen-enzyme		Emulsin	Hefen-enzyme
Methyl-Arabinosid	0	0	Methyl-Fruktosid	?	+
α-Methyl-l-Xylosid	0	0	Methyl-Sorbosid	0	0
β-Methyl-l-Xylosid	0	0	Quercitrin	0	0
Methyl-Rhamnosid	0	0	Salicin	+	0
α-Methyl-d-Glykosid	0	+	Helicin	+	0
β-Methyl-d-Glykosid	+	0	Aesculin	+	0
α-Methyl-l-Glykosid	0	0	Arbutin	+	0
β-Methyl-l-Glykosid	0	0	Coniferin	+	0
α-Aethyl-d-Glykosid	0	+	Phillyrin	0	0
Phenol-d-Glykosid	+	0	Apiin	0	0
α-Methyl-d-Glykosid	0	+	Syringin	+	0
β-Methyl-d-Glykosid	+	0	Saponin	0	0
Methyl-d-Mannosid	0	0	Phloridzin	0	0
Methyl-l-Mannosid	0	0	Amygdalin	+	+
Methyl-Glykoheptosid	0	0	Amygdonitril-Glykosid	+	0

Die protoplasmatischen Eiweissstoffe der Hefen und Enzyme, die wie man aus ihrer optischen Activität schliessen darf, asymmetrisch constituirt sind, scheinen offenbar nur in solche Zuckermolecüle einzugreifen, die eine entsprechende Configuration besitzen, und die mit ihren eigenen Molecülen gleichsam wie Schloss und Schlüssel zusammenpassen; wie feine Unterschiede hier maassgebend sind, zeigt z. B. das entgegengesetzte Verhalten der einander so nahestehenden α- und β-Methyl-d-Glykoside gegen Emulsin und Hefenenzyme (s. die obige Tafel), sowie die schon früher von FISCHER (B. 28, 1430; N. Z. 34, 181) hervorgehobene Thatsache, dass das α-Methyl-d-Glykosid (I) von Emulsin und

Hefeninfusion hydrolysirt wird, das ganz analoge α-Methyl-Xylosid (II) aber nicht,

H—C—O.CH_3
H—C—OH
O
HO—C—H
H—C
H—C—OH*
CH_2OH
I.

H—C—O.CH_3
H—C—OH
O
HO—C—H
H—C
CH_2OH
II.

so dass offenbar das vierte, mit * bezeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom der Glykose deren stereochemisches Gesammtverhalten noch wesentlich mit beeinflusst.

Dass Vergährung durch die nämlichen Mikroorganismen auf analogen atomistischen Aufbau hinweise, bemerkte übrigens schon LE BEL (Bl. III, 7, 552), und in diesem Sinne folgerten WINTHER (B. 28, 300) und BERTRAND (C. r. 126, 762) aus der Vergährbarkeit der Rhamnose durch TATE's Milchsäure-Bacillus, bezw. aus der Nichtvergährbarkeit der d-Sorbinose durch Bacterium xylinum, die Configurationen

OH—C—H
OH—C—H
CH_3

und

H—C—OH
HO—C—H
CH_2OH

für diese Zuckerarten; nach FISCHER haftet indessen Schlüssen solcher Art immer eine gewisse Unsicherheit an (B. 29, 1379).

Das oben angeführte, von FISCHER durch das Gleichniss von Schloss und Schlüssel fasslich dargelegte Gesetz dürfte im Wesentlichen auch für den thierischen Stoffwechsel gelten, z. B. insoweit die gewöhnlichen gährungsfähigen Monosen auch als die wahren Glykogenbildner zu betrachten sein sollten, und vom Organismus sämmtlich in das nämliche Glykogen umgewandelt werden (s. unten). Indessen sind Folgerungen in dieser Hinsicht stets nur mit Vorbehalt zu ziehen, wofür an dieser Stelle nur als Beispiel angeführt sei, dass Hunde und Kaninchen die l-Weinsäure fast vollständig, die Mesoweinsäure etwas weniger, die

d-Weinsäure viel weniger, und die Traubensäure fast gar nicht assimiliren, während die Thatsache, dass reine l-Weinsäure in der Natur nicht vorkommt, das entgegengesetzte Verhalten erwarten liesse (BRION, H. 25, 283); ebenso erweist sich bei gewissen Thierversuchen (s. unten) nicht die d-Arabinose als Analogon der d-Glykose, sondern die ihr genetisch fernstehende l-Arabinose (NEUBERG, H. 35, 41), und bei Kohlenhydrat-Hunger werden ausser der d-Mannose auch die l- und i-Mannose sehr vollkommen resorbirt und zu Glykogen umgewandelt (NEUBERG und MAYER, H. 37, 530). Bei den meisten derartigen Reactionen handelt es sich übrigens vermuthlich weder um unmittelbare räumliche Umlagerungen, noch um vollständigen Zerfall und Neuaufbau, sondern um vorübergehende Oxydation alkoholischer Gruppen zu Ketongruppen (wobei die Asymmetrie aufgehoben wird), und nachfolgende Reduction der letzteren; vermöge der asymmetrischen Beschaffenheit der assimilirenden Molecüle verläuft dann auch diese Synthese in asymmetrischem Sinne, und aus Molecülen von bestimmter Configuration gehen auf solche Weise neue, von entsprechender asymmetrischer Gestalt hervor (FISCHER, B. 27, 3210 und 3228).

Unter Umständen scheinen sich auch nach ARMSTRONG (N. 73, 128) aus Aldosen und Ketosen zunächst unter Anlagerung von Wasser Aldo- oder Keto-Hydrole mit den Gruppen $C(OH)_2$ oder $CH(OH)_2$ zu bilden, deren weitere Deshydratation und neue Hydratation entweder zu den ursprünglichen, oder zu zwei isomeren asymmetrischen Formen führen kann, die vermuthlich, falls das Zwischenproduct symmetrisch aufgebaut ist, in gleichen Mengen entstehen, anderenfalls aber in ungleichen, deren eine unter Umständen auch $= 0$ sein kann. Vielleicht erklärt sich das Auftreten einzelner optischer Isomerer, sowie das Vorkommen racemischer Verbindungen (s. unten), mit auf diese Weise.

II. Beziehungen zwischen den optischen, calorischen, und einigen anderen physikalischen Constanten.

Der Nachweis, dass bezüglich des optischen Drehungsvermögens der Kohlenhydrate und ihrer Derivate, sowie der optisch-activen Substanzen überhaupt, bestimmte Regelmässigkeiten obwalten, ist von mehreren Forschern zu führen gesucht worden, ohne dass es bisher gelungen wäre, das Vorhandensein solcher Beziehungen, so wahrscheinlich es auch ist, sicher zu stellen und einheitlich zu erklären.

Ausgehend von dem, durch WILHELMY (P. I, 81, 527) und MULDER (Z. ch. 1868, 58) angegebenen Ausdrucke für das moleculare Drehungsvermögen $\frac{m \cdot \alpha_D}{100}$, worin m das Moleculargewicht, und α_D die specifische Drehung bedeutet, stellte zuerst KRECKE (J. pr. II, 5, 6; Z. 22, 344) ein allgemeines Gesetz auf, dem gemäss die molecularen Rotationen isomerer Körper Multipla der nämlichen Grundzahl sein sollten; als solche nahm er für Glykose, Fruktose, Galaktose, und Maltose 48,5, für Rohrzucker, Trehalose, Milchzucker, Parasaccharose, Melecitose, und Melitose (welchen letzteren er noch die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zuschrieb) 24,96 an, und gelangte, mit Hülfe von Factoren, die sich zwischen 2 und 30 bewegten, zu berechneten Zahlenwerthen, die in einigen Fällen annähernd mit den aus Beobachtungen abgeleiteten übereinstimmten, zumeist aber um mehrere (bis 8,8) Procente grösser oder auch kleiner waren als diese.

THOMSEN (B. 13, 2169) suchte zu beweisen, dass die Werthe der Drehungen einer Anzahl Kohlenhydrate in einfachen Verhältnissen zu einander ständen, wenn man sie auf die, allen gemeinsame Gruppe $C_6H_{10}O_5$ bezöge; die Rotationen für Stärke, Dextrin, Traubenzucker, Rohrzucker, Maltose, aber auch die für Arabinose, Xylan, und Arabinsäure, — die, wie wir jetzt wissen, jene Gruppe gar nicht enthalten —, ergaben sich so als 5- bis 16fache Multipla einer zwischen 11,7 und 12,1 schwankenden Grundzahl.

Ferner glaubte THOMSEN zeigen zu können, dass die molecularen Rotationen der Kohlenhydrate, sowie ihrer Verbindungen und Derivate, bei der idealen Concentration $c = 0$, und bei gleicher Temperatur, Vielfache der gemeinsamen Constante 19 seien (B. 14, 134), und stellte eine Tabelle auf, die die molecularen Drehungsvermögen von 25 der verschiedensten Zugehörigen oben genannter Körperclassen (für $c = 2$ bis 24 bestimmt), als annähernd 4- bis 30fache Multipla einer, 18,5 bis 20,2 betragenden Constante erscheinen liess. Diese Tabelle besitzt jedoch nach LANDOLT (B. 14, 296 und 1408; Z. 31, 378 und 930) keinerlei Werth, weil die specifischen Rotationen bei sehr verschiedenen Concentrationen beobachtet wurden, und dem Einflusse der Lösungsmittel keine Rechnung getragen ist; mit sinkender Concentration entfernt sich aber die gefundene specifische Drehung immer weiter von jener, die der reinen Substanz wirklich zukommt, und die Differenzen der, unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel erhaltenen Werthe, treten immer merklicher hervor.

Die vom Einflusse des Lösungsmittels befreiten Werthe für die specifische Rotation, die allein zu Vergleichungen geeignet wären, sind aber für die grosse Mehrzahl der hier in Frage kommenden Körper überhaupt noch unbekannt, und insbesondere nicht unter Berücksichtigung der Moleculargrösse, sowie für identische Temperaturen, und für gleiche Wellenlängen des Lichtes bestimmt. Mit Recht hebt auch WINTHER (Z. Ph. 41, 161) hervor, dass die spärlich vorhandenen, wirklich genauen Messungen fast ausschliesslich α_D betreffen, also nur für eine willkürlich gewählte, bloss einen kleinen Theil des sichtbaren Gesammtspectrums bildende Stelle gelten, und dass überdies auch bei diesen wenigen Messungen die Rolle der (mit der Temperatur stark veränderlichen) Dispersion nicht immer ausreichend berücksichtigt wurde.

Beobachtet man die specifischen Drehungen für gleich concentrirte Lösungen der nämlichen Substanz in mehreren Lösungsmitteln, so lassen sich gleichartige Beeinflussungen und daher constante Beziehungen der molecularen Rotationen erwarten (SOROKIN, J. pr. II, 37, 320). In der That findet man z. B. für Lösungen von Glykose-Anilid und -Toluid in Alkohol: (44,1 $\times$ 255) 0,01 = 112,45°, (38,8 $\times$ 278) 0,01 = 107,86°, 112,45 : 107,86 = 1,0425; die Lösungen in Methylalkohol ergeben: (48,32 $\times$ 255) 0,01 = 123,21°, (43,88 $\times$ 278) 0,01 = 121,98°, 123,21 : 121,98 = 1,010; ferner zeigen die Lösungen von Galaktose-Anilid und -Toluid in Methylalkohol: (33,12 $\times$ 259) 0,01 = 84,45°, (33,99 $\times$ 269) 0,01 = 91,43°, 84,45 : 91,43 = 0,924, und ähnlich liegen die Verhältnisse für wässerige und alkoholische Lösungen von Salicin und Helicin.

Zwischen Rotation α_D und Dispersion α_c besteht nach GRIMBERT (J. ph. V, 16, 295) für alle Zuckerarten in wässeriger und alkoholischer Lösung die Beziehung $\frac{\alpha_D}{\alpha_c} = Const. = 1,256$; mit wechselnder Concentration ändern sich zwar die Werthe von α_D und α_c, ihr Verhältniss $\frac{\alpha_D}{\alpha_c}$ bleibt aber stets unverändert das nämliche.

Aehnliche Beziehungen lassen sich nach KANONNIKOFF für viele Zuckerarten auch zwischen dem Drehungswinkel α, und dem Brechungswinkel φ im Minimum der Ablenkung nachweisen (B. 23, R. 318; C. 91, 5 und 91 b, 851; Z. Ph. 4, 482; C. 94, 127; N. Z. 32, 143). Für die nämliche Lichtart soll stets die Gleichung gelten: $\alpha = A . \varphi + B$; ermittelt man A durch Anstellung zweier

Versuche mit verschieden concentrirten Lösungen unbekannten Gehaltes gemäss der Formel $A = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\varphi_1 - \varphi_2}$, und berechnet dann B aus obiger Gleichung, so ist $\alpha = A.x = B.y$, und die Coëfficienten x und y sind nur von der Natur des jedesmaligen Lösungsmittels abhängig, und für jedes von diesen durch den Versuch ein- für allemal bestimmbar. Wählt man z. B. Wasser als Lösungsmittel, so ist $\alpha = 5{,}6\ A = \frac{1}{4{,}2}\ B$; auf Grund dieser Werthe müsste sich daher die specifische Drehung, unabhängig von der Concentration, angeben lassen, sobald A und B für zwei beliebige Lösungen der Substanzen bestimmt sind. Dass dies in der That der Fall sei, suchte KANONNIKOFF nachzuweisen, indem er die Rotationen nachstehender Zuckerarten durch den Versuch feststellte:

l-Arabinose:	$\alpha_D = + 106{,}40^0$	Rohrzucker:	$\alpha_D = + 63{,}85^0$
d-Glykose:	$\alpha_D = + 54{,}92^0$	Milchzucker:	$\alpha_D = + 54{,}57^0$
d-Galaktose:	$\alpha_D = + 81{,}92^0$	Maltose:	$\alpha_D = + 136{,}28^0$
d-Fruktose:	$\alpha_D = + 94{,}86^0$	Raffinose:	$\alpha_D = + 118{,}04^0$,

aus diesen Zahlen die Drehungen berechnete, die den Gemischen der Mono-, bezw. den Inversionsproducten der Di-Saccharide theoretisch zukommen sollen, und deren Werthe mit jenen verglich, die sich auf Grund der Beziehungen zwischen α_D, A, und B ergeben: (s. Tabelle auf folgender Seite).

Wie man sieht, stimmen die berechneten und die beobachteten Werthe in vielen Fällen annähernd überein, in anderen aber sind erhebliche Differenzen vorhanden: so z. B. ist für invertirte Raffinose, sowie für die Mischungen (2 Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose), (1 Mol. Fruktose + 1 Mol. Milchzucker), ($^1/_2$ Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose + 1 Mol. Galaktose) der Versuchswerth schon doppelt so gross als der theoretische, für die Mischungen (1 Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose) und (2 Mol. Fruktose + 1 Mol. Milchzucker) aber der theoretische Werth fast doppelt so gross als der Versuchswerth, und für die Mischung (1 Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose + 1 Mol. Galaktose) stehen beide Werthe auch nicht mehr in einem solchen annähernd einfachen Verhältnisse. Auffällig ist es ferner, dass die Versuchswerthe für invertirten Rohrzucker und invertirte Raffinose nicht mit jenen für die Mischungen (1 Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose) und (1 Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose + 1 Mol. Galak-

Name	A	B	α_D (Versuch)	α_D (Theorie)
Invertirter Rohrzucker	3,62	85,80	— 20,27	— 19,97
„ Milchzucker	12,20	273,37	+ 68,32	+ 68,42
Invertirte Maltose	9,77	230,56	+ 54,71	+ 54,92
„ Raffinose	5,03	123,62	+ 28,16	+ 13,99
1 Mol. Glykose + 1 Mol. Galaktose	12,25	288,70	+ 68,60	+ 68,42
1 „ „ + 1 „ Arabinose	14,33	338,16	+ 80,25	+ 80,66
1 „ Galaktose + 1 „ „	16,84	397,31	+ 94,30	+ 94,16
1 „ Glykose + 1 „ Fruktose	1,76	41,42	— 9,85	— 19,97
2 „ „ + 1 „ „	1,73	40,00	+ 9,68	+ 4,99
3 „ „ + 1 „ „	3,13	73,52	+ 17,52	+ 17,47
1 „ „ + 2 „ „	8,02	189,65	— 44,91	— 44,97
1 „ „ + 3 „ „	10,23	241,54	— 57,29	— 57,41
1 „ Galaktose + 1 „ „	1,09	26,57	— 6,10	— 6,47
1 „ „ + 2 „ „	6,41	151,45	— 35,89	— 35,93
2 „ „ + 1 „ „	4,00	94,18	+ 22,40	+ 22,99
1 „ Fruktose + 1 „ Milchzucker	2,54	60,33	+ 14,22	+ 7,14
2 „ „ + 1 „ „	2,49	58,70	— 13,94	— 26,90
1/2 Mol. Glykose + 1 „ „ + 1 „ Galaktose	2,05	48,29	+ 11,48	+ 5,80
1 „ „ + 1 „ „ + 1 „ „	3,70	87,57	+ 20,72	+ 13,99
2 „ „ + 1 „ „ + 1 „ „	4,30	101,18	+ 24,08	+ 24,22
3 „ „ + 1 „ „ + 1 „ „	5,37	127,10	+ 30,07	+ 30,26
1 „ „ + 1 „ Arabinose + 1 „ „	14,50	356,46	+ 81,20	+ 81,08
1 „ Fruktose + 1 „ „ + 1 „ „	5,63	132,87	+ 31,42	+ 31,15
1 „ Fruktose + 1 „ Seignettesalz	5,80	137,16	— 32,48	— 32,22

tose) übereinstimmen; die Erklärung, dass hierbei eine von der Wechselwirkung zwischen der linksdrehenden Fruktose und den übrigen rechtsdrehenden Zuckerarten abhängige, jedoch nicht von dieser allein bedingte Veränderung vorliege, kann als zutreffend um so weniger betrachtet werden, als eine Reihe der anderen, gleichfalls Fruktose enthaltenden Gemische kein abnormes Verhalten zeigt. Mit Recht wiesen daher schon OSTWALD (Z. Ph. 14, 550) und neuerdings PANORMOFF (C. 1903b, 1233) darauf hin, dass angesichts so vieler unerklärbarer Punkte die Theorie KANONNIKOFF's, trotzdem sie vielleicht in einzelnen Fällen mit der Erfahrung so ziemlich übereinstimmt, im Ganzen nur mit Vorsicht aufzunehmen sei, und dass keinesfalls, wie dieser Autor verlangt, die von ihm berechneten Werthe der Rotation den Vorzug vor den wirklich beobachteten erhalten dürfen.

Dass sich die Gruppen-Drehungsvermögen der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome in jenen Verbindungen, die mehrere solcher Atome enthalten, gegenseitig beeinflussen, und dass demgemäss die numerischen Werthe der Rotationsgrössen verschiedener Zucker und ihrer Verbindungen, sowie ganzer Gruppen zusammengehöriger Derivate, in gewissem Zusammenhange stehen, und gewisse Analogien bieten müssen, hat VAN 'T HOFF bereits 1874 ausgesprochen. Die nähere Erforschung dieser Verhältnisse ist zwar erst dann zu erwarten, wenn über den Zusammenhang des Drehungsvermögens und seiner Veränderungen mit der Zusammensetzung und Configuration der optisch-activen Körper mehr Klarheit vorhanden sein wird als gegenwärtig; immerhin lassen sich aber auch jetzt schon einige bemerkenswerthe Beziehungen hervorheben. So z. B. zeigen nach VAN 'T HOFF Stereoisomere in vielen Fällen annähernd gleich grosse Drehungen, wie dies bei den Manniten nnd Sorbiten, bei der Arabonsäure und Ribonsäure, den Glykonsäuren und Mannonsäuren, der Galaktonsäure und Talonsäure, der α- und β-Glykooctonsäure (als Säuren bezw. Laktonen) der Fall ist. Ferner besitzen chemisch einander nahe stehende Verbindungen häufig Rotationen von gleicher Grössenordnung; sämmtliche Alkohole der Formel $CH_2OH . (CHOH)_n . CH_2OH$ haben z. B. eine nur kleine, oft kaum wahrnehmbare Drehung; die Rotation fast aller Aldonsäuren und Oxysäuren ist geringfügig, u. s. f. Endlich ist, wie auch WALDEN hervorhob (Z. Ph. 20, 569), unter sehr verschiedenen Umständen ein bestimmter Zusammenhang zwischen Ring- oder Laktonbildung und Anwachsen des Drehungsvermögens bemerklich:

Namen	α_D der Säure	α_D des Laktones
l-Arabonsäure	< — 8,50°	— 73,9°
Ribonsäure.	+ 0,6° (als Cd-Salz)	— 18,0°
l-Xylonsäure	— 7,0°	+ 21,0°
d-Glykonsäure	— 1,74°	+ 68,2°
d-Mannonsäure	gering	+ 53,8°
d-Gulonsäure.	„	+ 55,0°
d-Galaktonsäure	< — 10,56°	— 70,7°
d-Talonsäure	gering	stark linksdrehend
d-Zuckersäure	+ 8,0°	+ 38,0°
Mannozuckersäure . . .	gering	+ 201,8° (Doppel-Lakton)
Taloschleimsäure	< + 24,0°	< 7,0°
Rhamnonsäure	— 7,67°	— 38,7°
Saccharinsäure	— 17,2° (als Na-Salz)	+ 93,6°
Isosaccharinsäure. . . .	linksdrehend	+ 62,0°

Da sich die wahren Drehungsvermögen vieler dieser Säuren nicht leicht genau bestimmen lassen, berechneten VAN EKENSTEIN und JORISSEN (Z. Ph. 21, 384) auf Grund der Rotationen der Natriumsalze jene der Säure-Ionen, und verglichen sie mit denen der Laktone; für Lösungen, die in 100 ccm 2 bis 6,5 g Säure-Ion, und 4 bis 10 g Lakton enthielten, ergaben sich hiernach folgende Werthe für die Moleculardrehung, d. i.

$$\frac{\text{specifische Drehung} \times \text{Molecular-Gewicht}}{100},$$

wobei in der ersten und zweiten Spalte die für Ion und Lakton (bei der d-Mannozuckersäure für das Doppellakton) gültigen, und in der dritten die Differenzen verzeichnet stehen:

	Für das Säure-Ion	Für das Lakton	Differenz
Ribonsäure.	+ 2	+ 30	32
d-Glykonsäure	+ 13 bis + 18	+ 110 bis + 121	108 bis 92
d- und l-Mannonsäure .	± 20	± 95 bis ± 98	117
d- und l-Gulonsäure . .	± 27	± 99	126
d-Zuckersäure	+ 26	+ 73 bis + 80	99 bis 106
d-Mannozuckersäure . .	+ 2	+ 351 bis + 356	352
α-Rhamnohexonsäure . .	+ 13	+ 161 bis + 165	150
α-Glykoheptonsäure. . .	+ 16	— 109 bis — 165	128
Saccharinsäure	— 11	+ 151 bis + 153	163
Isosaccharinsäure. . . .	— 11	+ 102	113

Es machen sich also bedeutende, wenngleich nicht regelmässige Veränderungen theils in der Richtung, theils in der Höhe der Drehung bemerklich, und die in letzterer betragen nicht selten 100 bis 150°, ja auch mehr.

Zu der nämlichen Art der oben erwähnten Einflüsse gehört auch jener, der sich im hohen Rotationsvermögen des Inosites, gegenüber dem nur geringen des Mannites und seiner Analoga zeigt; sodann jener, der in zahlreichen Fällen auf Zusatz von Borax und Boraten hervortritt, und, wie auch Kahlenberg und Schreiner (Z. Ph. 20, 557) annehmen, jedenfalls auf Bildung der Gruppe

```
C—O
|    >B.OH
C—O
```

beruht, die auch den Säurecharakter, und die Veränderungen in der Leitfähigkeit und der Gefrierpunkts-Depression bedingt; endlich auch der die Multirotation verursachende, wenn man nämlich im Anfangszustande eine Formel mit Aethylenoxyd-artiger Bindung (den Anschauungen von Tollens und Skraup entsprechend) annimmt, die sich, unter vorübergehender Anlagerung und Abspaltung von Wasser, in die Aldehyd- oder Keton-Formel umlagert. Den der Multirotation fähigen Aldosen (Arabinose, Xylose, Rhamnose, Glykose, Galaktose, u. s. f.) stellen sich dann die entsprechenden Lakton-bildenden Säuren (Arabonsäure, Xylonsäure, Rhamnonsäure, Glykonsäure, Galaktonsäure u. s. f.) an die Seite, die, aus ihren Salzen abgeschieden, sich ganz ebenso wie jene Zuckerarten verhalten. Ob diese Analogie auch für den Milchzucker und die Maltose zutrifft, ist noch fraglich; für die Fruktose gilt sie jedenfalls nicht.

Was die Zahlenwerthe der Drehungen bei der Multirotation anbelangt, so haben Landolt, und später auch Simon (Bl. Ass. 18, 800) bemerkt, dass die für die stabilen, das constante Drehungsvermögen besitzenden Formen der Zucker gültigen, häufig so ziemlich in der Mitte zwischen jenen liegen, die den labilen und multirotirenden Modificationen zukommen. Nachstehende Tafel ist die von Landolt aufgestellte, und nur die drei letzten Zeilen sind von Simon hinzugefügt, wobei als Mittelwerthe die den betreffenden Zuckern selbst eigenthümlichen eingeführt wurden:

Wasserfreie Zucker	Concentration	Es beträgt α_D für die α-Form	β-Form	γ-Form
l-Arabinose	9,7	+ 157	+ 104,6	< 75,5
l-Xylose	10	+ 86	+ 19	—
d-Glykose	9	+ 105	+ 52,5	+ 22,5
l-Glykose	4,2	— 95	— 51,5	—
d-Galaktose	10	+ 135	+ 81,6	+ 52
d-Fruktose	10	— 104	— 92,3	—
Fukose	6,9	— 112	— 77,0	—
Rhamnose	10	— 5	+ 9,2	+ 23
Rhamnohexose	10	— 83	— 61,4	—
d-Glykoheptose	10	— 25	— 19,7	—
d-Mannoheptose	10	+ 85	+ 68,6	—
α-Glykooktose	6,6	— 62	— 43,9	—
Laktose	7	+ 88	+ 55,3	+ 36
Maltose	10	—	+ 137	+ 124
α-Methyl-Glykosid	—	+ 155,5	(+ 52,5)	— 31,9
α-Methyl-Galaktosid	—	+ 178,8	(+ 81,6)	+ 32,0
α-Methyl-Xylosid	—	+ 152,2	(+ 19)	— 65,8

Die Rotationen der β-Reihe sind hiernach thatsächlich im Allgemeinen kleiner als die der α-, und grösser als die der γ-Reihe; dagegen weist die obige Tafel keine numerischen Regelmässigkeiten solcher Art auf, wie sie die (bei d-Glykose und Laktose besprochenen) Theorien gewisser Forscher erwarten liessen, denen gemäss die β-Form ein bestimmtes, sich den racemischen Körpern analog verhaltendes Gemenge der α- mit der γ-Form sein soll.

Dass die Geschwindigkeits-Constante des Rückganges der Multirotation bei den einzelnen Zuckern sehr verschiedene, vermuthlich mit der Configuration in Zusammenhang stehende Werthe besitzt, ist schon weiter oben erwähnt worden; nach Osaka (Z. Ph. 35, 671) beträgt z. B. bei 20° die Constante (mit gewöhnlichen Logarithmen berechnet): für l-Xylose 0,022, für l-Arabinose 0,031; für Fukose 0,022, für Rhamnose 0,039; für d-Galaktose 0,0102, für d-Glykose 0,0104; für d-Fruktose 0,096; für Laktose 0,0046, für Maltose 0,0072. — Auf den angeblichen Zusammenhang des Rückganges der Multirotation mit Veränderungen des Brechungsvermögens und des specifischen Gewichtes nach Stolle (Z. 51, 335 und 469), wurde gleichfalls bereits weiter oben hingewiesen.

Auf eine merkwürdige Beziehung optischer und krystallographischer Grössenwerthe hat Scheibler aufmerksam gemacht (B. 13, 2330). Vergleicht man nämlich die specifische Rotation

und das Axenverhältniss der Trehalose, der Arabinose, und des Saccharins, die sämmtlich rhombisch krystallisiren:

	Prismen-winkel	$a : b : c$	α_D
Trehalose	111° 31′	0,6814 : 1 : 0,4171	+ 197,28°
Arabinose	111° 44′	0,6783 : 1 : 0,4436	+ 104,50°
Saccharin	111° 16′	0,6815 : 1 : 0,7413	+ 93,80°

so zeigt sich, dass bei fast gleichen Prismenwinkeln, und annähernd constantem Verhältnisse $a : b$, die Verticalaxe c wächst, und zugleich die specifische Rotation α_D abnimmt.

In krystallographischer Hinsicht pflegt man, nach dem Vorgange Pasteur's (C. r. 26, 535; 27, 401; 35, 180), fast allgemein anzunehmen, dass alle in Lösung optisch-activen Stoffe hemiëdrische Gestalten ausbilden, und racemische Verbindungen ergeben, die, weil unter Volumcontraction entstanden, einen höheren Schmelzpunkt, eine geringere Löslichkeit, und ein höheres specifisches Gewicht zeigen. Nach Walden (B. 29, 1693; 30, 98) sind jedoch diese Voraussetzungen zum Theile unzutreffend, und berechtigen, auch in so weit sie richtig sind, — z. B. hinsichtlich der Entstehung mancher Racemate unter Contraction nach Liebisch (A. 286, 140) sowie Kipping und Pope (C. 97b, 404) —, nicht zu den üblichen allgemeinen Folgerungen. So z. B. zeigen die r-Formen der Mannose- und Gulose-Hydrazone, sowie des Galaktonsäure-Hydrazides den nämlichen Schmelzpunkt wie die d- und l-Formen, während andere r-Formen sogar einen niedrigeren aufweisen, z. B. die der Galaktose, des Gulonsäure-Laktones, des Glykose-Diphenylhydrazones, des Zuckersäure-Doppelhydrazides, der Mannoheptonsäure, des Inosit-Hexabenzoates, u. s. f.; das specifische Gewicht der r-Formen ist ebenfalls nicht selten kleiner als jenes der d- und l-Formen, wie z. B. schon Fischer und Beensch für das Methyl-Mannosid zeigten (B. 29, 2446); endlich krystallisiren nicht-hemiëdrisch: d-Glykose, d-Fruktose, l-α-Glykoheptose, Melecitose, Inosit, die Salze des d-Glykosamins, die Laktone der d-Glykuronsäure und l-Rhamnonsäure, das Saccharon, das Saccharin, das Metasaccharin, und die Salze der zugehörigen Säuren, u. s. f. Traube widerspricht diesen Behauptungen Walden's auf das Bestimmteste (B. 29, 2446; 30, 288), und führt sie darauf zurück, dass fast alle die angeführten Substanzen in schwer messbaren, mehrdeutigen Gestalten krystallisiren, während er in allen Fällen, in denen wirklich genaue Messungen möglich waren, Pasteur's Satz bestätigt fand.

Auf die theoretisch sehr wichtige Frage nach der Erkennung racemischer Substanzen kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Blosse Veränderungen der specifischen Gewichte, Löslichkeiten, und Schmelzpunkte, sind jedenfalls allein keine ausreichende Charakteristica, vielmehr ist es erforderlich, die Erstarrungspunkte so vieler Schmelzen zu bestimmen, dass aus ihnen die Zahl der vorhandenen Schmelzcurven ersehen werden kann, die für Mischkrystalle 1, für Conglomerate 2, für wahre Racemate 3 beträgt (Bakhuis-Roozeboom, Z. Ph. 28, 494 und 515; B. 32, 540). Nach Minguin und Bollemont (C. r. 132, 1573), und Adriani (Z. Ph. 33, 456 und 464; 33, 471 und 473) ist zwar die Werthlosigkeit der übrigen, oben genannten Kennzeichen fraglos, aber auch die Methode von Bakhuis-Roozeboom birgt noch Unsicherheiten, erstens weil, wie dieser Forscher selbst zugiebt, gewisse zuerst von Kipping und Pope (S. 71, 989) beobachtete Umwandlungen zwischen den drei von ihm bezeichneten Typen vorkommen (Z. Ph. 28, 512), und zweitens, weil die Schmelzcurven genügende Zuverlässigkeit nur in der Nähe des Schmelzpunktes bieten. — In wie weit die Beobachtung von Andreocci (G. 29, 281) und Tschugajeff (B. 34, 1825) zutrifft, dass nur d- und l-Körper, nie aber racemische Substanzen Triboluminescenz zeigen, lässt sich vorerst nicht übersehen.

Die Grössenwerthe der calorischen Constanten, sowohl der Zuckerarten als ihrer Derivate, lassen ebenfalls gewisse Regelmässigkeiten erkennen, doch sind andererseits auch zur Zeit noch unerklärbare Differenzen vorhanden.

Isomere Stoffe zeigen zumeist ähnliche, aber nicht identische Verbrennungswärmen, und ihre Stabilität, die sich z. B. auch in der Leichtigkeit der Vergährung äussert, ist desto geringer, je höher sich die Verbrennungswärme ergiebt (Müller-Erzbach, B. 16, 758; Stohmann und Langbein, J. pr. II, 45, 305); letztere beträgt z. B. bei constantem Volumen für 1 g-Mol. d-Glykose 673,7, für 1 g-Mol. d-Galaktose aber nur 669,9 Cal., ebenso für 1 g-Mol. d-Fruktose 675,9, für 1 g-Mol. l-Sorbinose aber nur 668,6 Cal. Können isomere Verbindungen in zwei Formen, einer labilen und einer stabilen, auftreten, so gehen sie daher in letztere unter Wärmeentwickelung, d. h. unter Energieverlust über (Stohmann und Langbein, C. 92b, 820); aus diesem würde z. B. auch die grosse Stabilität des Inosites, Quercites, u. s. f., zu erklären sein, falls die Annahme zutrifft, dass sich diese Körper durch Umlagerung labiler aliphatischer Substanzen bilden (Berthelot und Recoura,

C. r. 105, 141). Da die auf das nämliche Molecularvolumen bezogenen Wärmewerthe bei Stellungsisomeren gleich gross sind, liefern die Differenzen der molecularen Wärmewerthe offenbar ein directes Maass für den bei der Volumenänderung zur Geltung kommenden Energieaufwand (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305).

Für die drei Gruppen $C_6H_{12}O_6$, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und $(C_6H_{10}O_5)_n$ der Kohlenhydrate ergeben sich als Mittelwerthe der Verbrennungswärmen bei constantem Volumen in Calorien für 1 g-Mol.: 672,2, 1351,23, und 677,75, oder, wenn man auf gleichen Kohlenstoffgehalt berechnet, für $C_{36}H_{72}O_{36}$, $C_{36}H_{68}O_{33}$, und $C_{36}H_{60}O_{30}$, 4032,0, 4053,6, 4066,5 Cal.; im Allgemeinen sinkt also der Wärmewerth mit Zunahme der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome, doch geschieht dies nicht in so regelmässiger Weise, dass die empirische Zusammensetzung der einzelnen Substanzen einen zuverlässigen Maassstab für ihn abgäbe. Für Derivate der nämlichen chemischen Function nimmt, wie schon BERTHELOT und MATIGNON (C. r. 111, 12), sowie FOGH (C. r. 114, 920) bemerkten, die Verbrennungswärme für jeden Zuwachs von CHOH um etwa 110 bis 113 Cal. für 1 g-Mol. zu; dies ist z. B. aus folgender Tabelle ersichtlich, deren vier Spalten die Verbrennungswärme bei constantem Volum in cal. für 1 g, und in Cal. für 1 g-Mol., ferner jene bei constantem Drucke in Calorien für 1 g-Mol., und die Bildungswärme in Calorien angeben:

Glykol, $C_2H_6O_2$	4543,6	281,4	281,7	113,3
Glycerin, $C_3H_8O_3$	4312,4	396,8	397,1	160,9
Erythrit, $C_4H_{10}O_4$	4132,6	504,1	504,4	216,6
Arabit, $C_5H_{12}O_5$	4024,6	611,7	612,0	272,0
Mannit, $C_6H_{14}O_6$	3997,8	727,6	727,9	319,1
Dulcit, $C_6H_{14}O_6$	3975,9	723,6	723,9	323,1
Perseït, $C_7H_{16}O_7$	3942,5	835,8	830,1	373,9
l-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$	3722,0	558,3	558,3	256,7
l-Xylose, $C_5H_{10}O_5$	3746,0	561,9	561,9	253 1
d-Glykose, $C_6H_{12}O_6$	3742,6	673,7	673,7	304,3
d-Galaktose, $C_6H_{12}O_6$	3721,5	669,9	669,9	308,1
d-Fruktose, $C_6H_{12}O_6$	3755,0	675,9	675,9	302,1
d-Sorbinose, $C_6H_{12}O_6$	3714,5	668,6	668,6	309,4
Glykoheptose, $C_7H_{14}O_7$	—	783,9	783,9	359,2
Lakton der l-Glykonsäure, $C_6H_{10}O_6$	—	615,3	615,0	295,8
„ „ l-Mannonsäure, $C_6H_{10}O_6$	—	616,9	616,6	294,2
„ „ d-Mannonsäure, $C_6H_{10}O_6$	—	619,0	618,7	292,1
„ „ Glykoheptonsäure, $C_7H_{12}O_7$	—	726,9	726,9	347,5
„ „ Glykooctonsäure, $C_7H_{14}O_8$	—	837,5	837,2	400,2

Bezeichnet man nach VOIT (Biol. 44, 345) mit V die in Calorien ausgedrückte Verbrennungswärme einer Substanz von bekannter Elementar-Zusammensetzung, und mit O ihre „Sauerstoff-Capacität“ (d. i. die zur gänzlichen Verbrennung von 1 g nöthige Menge Sauerstoff), so ist $\frac{V}{O} = K$ der „Brennwerth“ des Sauerstoffes, d. i. die durch 1 g des aufgenommenen Sauerstoffes entwickelte Wärmemenge; enthalten nun 100 g Substanz an Wasserstoff, Kohlenstoff, Schwefel, und Sauerstoff h, c, s, und o Proc., so hat man $100\ O = 8\left(\frac{h}{1{,}01} + \frac{c}{3{,}0} + \frac{s}{5{,}3}\right) - o$; für einzelne Gruppen organischer Verbindungen besitzt K einen annähernd constanten Gruppenwerth, z. B. für Xylose 3511, für d-Glykose 3508, für Maltose 3520, für Stärke 3530, im Mittel also 3517, und dieser ist für physiologische Zwecke ausreichend genau, und weitgehender Verwendung fähig.

Eine von CLARKE aufgestellte Regel, nach der die Verbrennungswärmen der organischen Stoffe Multipla einer gemeinsamen Constanten 13 777 sein sollten, ist nach THOMSEN (Z. Ph. 43, 487) irrthümlich, und wird durch die Thatsachen nicht bestätigt.

Die Verbrennungswärme der Pentosen und Hexosen, und zwar sowohl die der Aldosen als auch jene der Ketosen, ist um etwa 54 Cal. kleiner als die der zugehörigen Alkohole; der Wärmezuwachs bei den entsprechenden Reductionsprocessen ist daher annähernd constant, und diese verlaufen sämmtlich exothermisch, es entwickeln z. B. die Reductionen von l-Arabinose zu l-Arabit + 15,3, von d-Glykose zu d-Mannit + 14,8, von d-Galaktose zu Dulcit + 15,0, von d-Fruktose zu d-Mannit + 17,0 Cal. Ebenso ist die Bindung von Krystallwasser stets mit einer Wärmeentwickelung verknüpft, die aber auffälliger Weise beinahe unabhängig von der Anzahl der aufgenommenen Molecüle Wasser erscheint: sie beträgt bei der Rhamnose + 6,7, beim Milchzucker + 6,2, bei der Maltose + 10,9 Cal. (für ein Molecül), bei der Trehalose + 4,6 Cal. (für zwei Molecüle), bei der Raffinose + 6,8 Cal. (für fünf Molecüle). Endlich verläuft auch die Hydrolyse der Di-, Tri-, und Polysaccharide exotherm, wie aus den Wärmewerthen der Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ und $C_{18}H_{32}O_{16}$, sowie aus den folgenden zur Gruppe $C_6H_{10}O_5$ gehörigen Körpern zu ersehen ist:

Cellulose	4185,4	678,0	678,0	231,0
Stärke	4182,5	677,5	677,5	231,5
Inulin	4133,5	686,1	686,1	240,1
Glykogen	4190,6	678,9	678,9	231,9
Dextran	4112,3	666,2	666,2	212,8

Es ergiebt die Hydrolyse des Rohrzuckers + 3,1, des Milchzuckers + 7,8, der Maltose + 3,3, der Trehalose + 2,5, der Raffinose + 6,5, der Melecitose + 21,9, der Stärke + 3,8, der Cellulose + 4,3, des Inulins + 6,1 Cal.; beim Dextran aber, und ebenso, nach BERTHELOT und VIEILLE (A. ph. VI, 10, 461), beim Dextrin, erfolgt die Hydrolyse unter Wärmebindung von — 7,5 bezw. — 5,8 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, a. a. O.; STOHMANN, Z. Ph. 6, 334 und 10, 410; J. pr. II, 50, 385).

Die Bildungswärme der Körper der Traubenzuckergruppe ist um etwa 70,4 Cal., also um den Wärmewerth eines Molecüles Wasser, grösser als die der Stärkegruppe, und um etwa 35,2 = $\frac{70,4}{2}$ Cal. geringer als die der Rohrzuckergruppe; dieses Verhältniss entspricht dem auch sonst zwischen Alkoholen und Aethern betehenden, während das zwischen Aldehyden und Alkoholen gewöhnliche auch die Beziehungen zwischen den calorischen Constanten der Substanzen aus der Traubenzucker- und der Mannit-Gruppe beherrscht (STOHMANN, J. pr. II, 36, 131).

Dass der Rückgang der Multirotation, also das Stattfinden der ihn bedingenden Umlagerungen, von calorischen Erscheinungen begleitet wird, ist schon weiter oben erwähnt worden; wieso es aber kommt, dass unter sonst gleichen Umständen d-Glykose und Laktose eine positive, d-Fruktose eine negative, und Maltose eine unmessbar kleine Wärmetönung ergeben (BROWN und PICKERING, C. 97b, 169), muss vorerst dahingestellt bleiben.

Unerforscht sind bisher auch die calorischen Verhältnisse, die die von KREMANN (M. 23, 479) beobachtete und gemessene verschiedene Beständigkeit und Verseifungs-Geschwindigkeit der isomeren Acetate eines Zuckers, sowie der Acetate isomerer Zucker bedingen, z. B. jener der d-Glykose und d-Galaktose, oder der Maltose und Laktose. Die von MADSEN (Z. Ph. 36, 290) erörterten Beziehungen der von ihm als „Neutralisations-Wärme" bezeichneten Wärmetönungen bei der Entstehung einiger Alkali-Saccharate müssen zunächst gleichfalls als fragwürdig gelten, da die

Eindeutigkeit der betreffenden Reactionen zweifelhaft erscheint (s. oben).

Was die Gefrierpunkts-Erniedrigung verschiedener Kohlenhydrate anbelangt, so folgert LOOMIS aus seinen Versuchen (Z. Ph. 37, 407; 32, 606), dass die moleculare Depression $\frac{\Delta}{m}$ für isomere Verbindungen bei allen Concentrationen annähernd die nämliche ist, bei verschiedenen Concentrationen aber ziemlich parallel mit diesen anwächst, z. B. für d-Fruktose von 1,86 bis 1,92, für Laktose von 1,86 bis 1,96, und für Maltose von 1,93 bis 1,97 (s. oben). Die corrigirte moleculare Depression $\frac{\Delta}{m'}$ erweist sich bei einigen Substanzen, z. B. bei Glykose und Fruktose, für alle Lösungen verschiedener Concentration als constant; bei anderen verändert sie sich gleichmässig mit der Concentration, und zwar wächst sie mit ihr bei Saccharose, Laktose, und Maltose, fällt aber bei einigen anderen Stoffen, z. B. bei Salicin. Die Extrapolation über 0,01 hinaus ergab für 26 Nichtelektrolyte in äusserster Verdünnung Werthe von 1,85 bis 1,86, also kein Anzeichen auch nur der geringsten Dissociation.

In concentrirten Lösungen zeigen die Zuckerarten höhere als die theoretisch zu erwartenden Gefrierpunkts-Depressionen (ROTH, Z. Ph. 43, 452). Versucht man diese Thatsache auf Grund der Lehren JAHN's (Z. Ph. 41, 276) durch eine Wechselwirkung der gelösten Molecüle zu erklären, so müsste, für Lösungen von Rohrzucker der Normalität $n = 0{,}1022$ und $0{,}2093$, der JAHN'sche Coëfficient $\varphi_{00} \times 10^{-6}$ gemäss den Zahlen von LOOMIS —570 und —480, und gemäss jenen von RAOULT —545 und —567 betragen; für analoge Lösungen von Maltose wäre er —550 und —420, für solche von Laktose —260 und —290, für solche von d-Glykose —110 bis —250, für solche von d-Fruktose —190 bis —260. Bei isomeren Zuckern scheinen also die Abweichungen und Differenzen für φ_{00} annähernd gleich gross zu sein.

Das Molecularvolumen verschiedener Zuckerarten bei 0° hat nach PIONCHON (C. r. 124, 1523), in Uebereinstimmung mit einer schon von JOULE und PLAYFAIR (S. 1, 121) gemachten, jedoch vereinzelt gebliebenen Beobachtung, dieselbe Grösse wie jenes der im Zuckermolecüle enthaltenen Wassermenge in Form von Eis; für Milchzucker-Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ist z. B. das Mole-

cularvolum $\frac{360}{1,53} = 253,2$, und für $12\,H_2O$ $\frac{216}{0,9184} = 235,2$. In folgender Tabelle geben an: D_0 die Dichten der Zucker, M_Z deren Molecular-Volumina, M_W die Volumina des in ihnen enthaltenen Wassers (als Eis), D die Dichten nach JOULE, und Diff. die Differenzen zwischen D_0 und D:

		D_0	M_Z	M_W	D	Diff.
l-Xylose	$C_5H_{10}O_5$	1,535	97,7	98,0	1,53	0,005
d-Glykose	$C_6H_{12}O_6$	1,538	117,0	117,6	1,53	0,008
d-Fruktose	$C_6H_{12}O_6$	1,555	115,7	117,6	1,53	0,003
Saccharose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1,590	215,1	215,6	1,59	0,004
Laktose-Hydrat . . .	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	1,530	235,2	235,2	1,53	0,000
Melecitose-Hydrat .	$C_{18}H_{32}O_{16} + 2\,H_2O$	1,556	347,7	325,8	1,53	0,026
Raffinose-Hydrat . .	$C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$	1,465	405,4	411,6	1,44	0,022

Berechnet man die Molecularvolume aus den Atomvolumen (für C 9,9; für H 6,2; für O mit saurer, alkoholischer, oder aldehydischer Function 5,5, 2,3 und 0,4), so stimmen diese Werthe mit den beobachteten ohne Weiteres für wasserfreie Zucker überein, und für wasserhaltige dann, wenn man als Volum des Hydratwassers das der entsprechenden Eismenge einsetzt. — Das moleculare Lösungsvolumen lässt sich, gemäss den Theorien von TRAUBE (B. 28, 2728 und 3292), auf deren Entwickelung jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann, vorausberechnen, und die erhaltenen Werthe stimmen fast durchwegs bestens mit den beobachteten überein; sie betragen z. B. 95,6 gegen 96,8 bei l-Xylose, 111,4 gegen 113,3 bei d-Glykose, 110,2 gegen 113,3 bei l-Fruktose, 208,7 gegen 208,9 bei Rohrzucker, 86,7 gegen 86,5 bei Erythrit, 116,7 gegen 119,5 bei Mannit, 151,9 gegen 152,5 bei d-Glykooktit, 105,2 gegen 104,8 bei Quercit, u. s. f.

Eine noch völlig unaufgeklärte Erscheinung ist das von OSTWALD (Z. Ph. 35, 223) entdeckte Verhalten vieler Kohlenhydrate gegenüber den lösenden Einflüssen, die verdünnte Säuren auf metallisches Chrom ausüben. Arabinose, Rhamnose, Glykose, Galaktose, Saccharose, Laktose, Maltose, Mannit, und Dulcit zeigen hierbei keine Einwirkung, wenn sie in geringerer Menge als 1 Proc. vorhanden sind, wohl aber bei höherer Concentration, die jedoch z. B. für Glykose und Galaktose drei Mal stärker sein muss als für Milchzucker; für Raffinose ist die Einwirkung

schon bei 1 Proc. erheblich, für Inulin und Lichenin bei 0,01 Proc., für Glykogen bei 0,001 Proc., und für Dextrin ist sie bei 0,001 Proc. deutlich und bei 0,01 Proc. intensiv. Im Ganzen scheint sie also mit steigendem Moleculargewichte des Kohlenhydrates zuzunehmen.

III. Ueber die Entstehung der Zuckerarten in der Pflanze.

Die vom pflanzenphysiologischen, wie vom chemischen Standpunkte gleich wichtige Frage nach dem Ursprunge und der Bildungsweise der Zuckerarten in der Pflanze, ist von einer endgültigen Lösung noch weit entfernt; die Mannigfaltigkeit der zahlreichen und verwickelten Reactionen, die zur Entstehung jener Körperclassen führen, und die Schwierigkeit, die einzelnen Kohlenhydrate zu erkennen und in reinem Zustande abzuscheiden, lassen es begreiflich erscheinen, dass man einem, der experimentellen Aufklärung noch so wenig zugänglichen Gebiete, zumeist nur an der Hand von Hypothesen und Vermuthungen näher zu treten vermag.

Betrachtet man die Assimilation der höheren Pflanzen im Allgemeinen, so zeigt sie sich an eine Reihe von Grundbedingungen geknüpft, die nothwendigerweise erfüllt sein müssen, falls sie überhaupt zu Stande kommen soll. Zum Stattfinden der Assimilation ist nämlich erforderlich:

1. Das Material, Wasser und Kohlensäure. Die Kohlensäure wird als solche unmittelbar aus der Atmosphäre aufgenommen, und kann nicht aus dem Boden resorbirt werden, da sie sich nicht aus einem pflanzlichen Organe in ein anderes überführen lässt (MOLL, L. J. 6, 354; BÖHM, W. 1876, 63); Kohlensäure in Form von Carbonaten und Bicarbonaten, sowie überhaupt Kohlenstoff in Gestalt löslicher Verbindungen, vermögen zwar die Wurzeln, nach Versuchen von GRANDEAU, PETERMANN, DEHÉRAIN, LEPLAY (S. ind. 28, 145), CORENWINDER (C. r. 95, 1361), ACTON (C. 90, 168), BRÉAL und JOFFRE (Bl. III, 13, 443), GRIFFON (C. r. 129, 973), und vielleicht auch GOLDING (C. 99 b, 489; 1900 b 128) und LAURENT (C. r. 127, 786; 135, 870), unzweifelhaft dem Boden zu entziehen, doch ist die Menge der kohlenstoffhaltigen Substanz, die auf diesem Wege der Pflanze zuströmt, in der Regel völlig unerheblich (GIRARD, S. ind. 28, 177 und N. Z. 17, 81); das Nämliche gilt auch betreffs der Resorption in Wasser ge-

löster organischer Stoffe seitens einiger Wasserpflanzen (BOKORNY. Chz. 21, R. 62; LÖVINSON, Bot. Centr. 83, 1). Die Aufnahme der Kohlensäure geschieht durch die Spaltöffnungen der Blätter, und erfolgt annähernd proportional dem Kohlensäuregehalte der Luft; Anreicherung der Luft mit Kohlensäure über das normale Verhältniss hinaus wirkt nicht günstig (GODLEWSKI, B. 9, 1570; MANGIN, C. 96b, 1120), doch findet innerhalb gewisser, ziemlich enger Grenzen Anpassung und Ausnutzung statt (BROWN und ESCOMBE, S. 70, 397), vorausgesetzt, dass die Kohlensäure vollkommen rein ist (DEMOUSSY, C. r. 136, 325). Nach FRIEDEL (C. r. 135, 1063) ist übrigens zu beachten, dass unter Umständen Störungen der Assimilation weniger auf eine beträchtliche Anhäufung der Kohlensäure, als auf eine entsprechende Abnahme des freien Sauerstoffes zurückzuführen sind.

2. Ein bestimmter, die Verarbeitung dieses Materiales gestattender Wärmegrad, dessen Optimum für die meisten Pflanzen zwischen 25 bis 30° liegt; nach MATTHAEI (S. 72, 355) entspricht jeder Temperatur ein gewisses Maximum der Assimilation, zu dessen Erreichung aber auch eine bestimmte Stärke der Belichtung erforderlich ist (s. unten).

3. Der arbeitende Apparat, d. i. die Chlorophyll-haltige Zelle; denn nur in Verbindung mit den lebenden Chloroplasten ist das Chlorophyll physiologisch wirksam (s. unten).

4. Die Energie, die es vermag, den Gleichgewichtszustand der Wasser- und Kohlensäure-Molecüle, innerhalb derer die chemische Affinität von Wasserstoff und Kohlenstoff zu Sauerstoff vollkommen gesättigt ist, zu stören, und jenen Zustand der Spannung zwischen dem Sauerstoffe und der entstehenden organischen Substanz hervorzurufen, der sein Dasein, z. B. bei der Verbrennung der gebildeten Verbindungen, durch Auftreten in Form von Wärme verräth.

Um jenen Spannungszustand zu schaffen, muss in der Zelle Arbeit geleistet werden, und als Quelle für diese können nur zwei Energieformen in Betracht kommen: Wärme und Licht. Die absolute oder Eigenwärme nun ist nicht im Stande, Arbeit zu leisten, dies vermag vielmehr bekanntlich nur solche Wärme, die in Form von Temperaturdifferenz vorhanden ist; die wirkliche Quelle kann demnach nur die von der Sonne ausgehende strahlende Wärme sein, bezw. das Licht, dessen wenigst brechbare Strahlen, indem sie absorbirt werden, Erwärmung bewirken. Richtiger ist es nach OSTWALD (Z. Ph. 10, 371), von der strah-

lenden Energie zu sprechen, da sowohl die Region der eigentlichen (dunkeln) Wärmestrahlen des Spectrums, als auch die der specifisch chemisch wirkenden Lichtstrahlen für die Assimilation zwar nicht ohne jede, aber doch ohne entscheidende Bedeutung ist, wie dies schon DRAPER (P. M. 1843, 161), und später MAYER (L. V. 1867, 396; 1869, 207), durch besondere Versuchsreihen bewiesen; auch nach den Untersuchungen von SACHS (A. a. 13, 480), DEHÉRAIN, DECANDOLLE (C. 92b, 798), STROHMER (Ö. 25, 597), und FLAMMARION (Ö. 28, 263), beeinflussen im Wesentlichen nur die rothen und gelben Strahlen die Assimilation; von der für letztere in Betracht zu ziehenden Wirkung des weissen Sonnenlichtes kommen z. B. für höhere Pflanzen (für niedere, schon für Algen, liegt der Sachverhalt anders) etwa 50 Proc. auf den rothen, und etwa 32 Proc. auf den gelben und grünen Theil des Spectrums, während sich die übrigen 18 Proc. auf den ganzen Rest vertheilen (KOHL, Bot. 15, 111 und 361). Die hohe Wichtigkeit der Belichtung für jede Assimilation, und insbesondere auch für die Zuckerbildung, ist Gegenstand alter Erfahrungssätze; ebenso ist jedoch ihr Einfluss auch auf experimentellem Wege dargethan (ANDRÉ, C. r. 137, 199; GODLEWSKI, Chz. 27, R. 226; WEIS, C. r. 137, 801). So z. B. ist die, von verschiedenen Pflanzen ausgeschiedene Menge Sauerstoff der Intensität der Belichtung direct proportional (WOLKOFF, Jahrb. f. Bot. 5, 1; VAN TIEGHEM, C. r. 69, 482; PEYRON, C. r. 105, 240), es absorbiren assimilirende Pflanzen mehr Licht als unthätige (DETLEFSEN, C. 89b, 851), und von den Blättern der nämlichen Pflanze assimiliren die in voller Belichtung entwickelten entsprechend stärker, haben einen höheren Gehalt an Trockensubstanz, und zeigen eine kräftigere Transpiration (LAMARTIÈRE, C. r. 115, 368 und 521); auf letzteren Zusammenhang, und auf die hierdurch bedingte wichtige Rolle des Wassergehaltes wiesen auch BOUSSINGAULT, KREUSLER (L. J. 16, 711), und DEHÉRAIN hin, und nach diesem Forscher sind es die Lichtstrahlen ein und derselben Region, die sowohl Assimilation als Wasserverdunstung am meisten fördern. Der Wärmegrad ist für die Assimilation von wesentlichem, aber nicht von Ausschlag-gebendem Einflusse; bemerkenswerth ist es besonders, dass die Curven, die die Abhängigkeit der Assimilation und der Athmung von der Temperatur darstellen, völlig von einander verschieden sind: beide Erscheinungen kommen erst beim Gefrieren der Pflanze zum vollständigen Stillstande, im Uebrigen ist jedoch ihr Verlauf ein

durchaus eigenartiger, und für jede von ihnen charakteristischer (KREUSLER, L. V. 16, 711; 17, 161; 19, 649; DETMER, Bot. 8, 226; 10, 201 und 535; JUMELLE, C. r. 112, 1462; PURIEWITSCH, C. 93b, 95).

Aus dem Dargelegten ergiebt sich als das wesentliche Moment bei der Bildung organischer Substanz in der Zelle der Umstand, dass chemische Energie durch Umwandlung strahlender Energie gewonnen wird, während ausserhalb der Zelle organische Substanz nur unter Benutzung bereits vorhandener chemischer Energie erzeugt werden kann; schon ROBERT MAYER hat diesen Unterschied klar hervorgehoben, und die Möglichkeit einer so endothermen Reaction wie der Kohlensäure-Zerlegung aus der hohen Temperatur der Sonne abgeleitet, — worin ihm in viel späterer Zeit namentlich PELLAT (C. r. 107, 34) nachfolgte.

Ueber die Art, in der unter Umständen auch geringere Temperaturdifferenzen zwischen der Pflanze und ihrer Umgebung ausgenutzt werden könnten, haben BERTHELOT und ANDRÉ (C. r. 112, 1237) eine Vorstellung zu geben versucht. Nimmt man an, dass die Pflanzen Verbindungen enthalten, die ähnlich wie das Huminsäure-Hydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise dissociirt werden, so wird die bei der Hydratbildung frei gewordene Wärme bei der Abgabe des Hydratwassers wieder aufgenommen werden müssen, was nur auf Kosten der Wärme der Umgebung zu geschehen vermag; falls nun die Bildung und der Zerfall des Hydrates sich wiederholt, — was in Anbetracht secundärer Reactionen (Salzbildung, u. s. f.) sehr wohl denkbar ist —, so würde stets neue Energie von aussen gewonnen und zur Erhaltung innerer pflanzlicher Lebensvorgänge verbraucht werden können.

In welcher Weise sich nun, mit Hülfe der der Zelle zugeführten Energie, die Reduction der Kohlensäure und die Bildung der organischen Substanz vollzieht, darüber schwebt bisher noch völliges Dunkel. Als Träger der Umwandlung wird in der Regel das Chlorophyll betrachtet, doch ist es vorerst unmöglich, auch nur auf die nächstliegende Frage, die nach seiner Herkunft, eine bestimmte Antwort zu ertheilen, so dass schon in dieser Richtung Hypothesen ein weiter Spielraum gewährt ist. SACHSSE und einige andere Forscher sehen z. B. das Chlorophyll selbst als erstes Assimilationsproduct an; LINDT (Bot.-Ztg. 43, 826) und SCHÜTT (Chz. 13, R. 6) lassen es in einigen Fällen durch Reduction dunklerer, primär gebildeter Farbstoffe ent-

stehen, DETMER und REINKE (C. 94b, 841) es in anderen Fällen durch Oxydation aus helleren, dem Etiolin verwandten Chromogenen hervorgehen; nach PHIPSON (N. 50, 288) und nach PALLADIN (C. 91b, 665) wird das Chlorophyll unter Verbrauch von Kohlenhydraten und Albuminaten gebildet, nach DEHÉRAIN und nach CHRAPOWITZKI (C. 88, 185) sind im Gegentheile die Chlorophyllkörner erst der Ort der Synthese dieser beiden Körperclassen, u. s. f. Als feststehend darf nach SCHIMPER (Bot.-Ztg. 1883, 112; Jahrb. f. Bot. 6, 188) nur gelten, dass Chlorophyllkörner ausschliesslich durch Theilung anderer, schon vorhandener Körner entstehen, und zwar allein aus den sogen. Leukoplasten. Einige Forscher, wie SCHIMPER und ÉTARD (Chz. 23, R. 191), sehen diese für Ueberreste parasitischer Algen an, und erblicken daher im Assimilationsprocesse der grünen Pflanzen Anzeichen der Symbiose eines farblosen und eines pigmentführenden Organismus; sie stützen sich dabei u. a. auf die, auch von ZUNTZ und KNAUTHE bestätigte, aussergewöhnlich grosse Kohlensäure-zersetzende Kraft der Algen (Z. 49, 667), sowie auf die Fähigkeit gewisser Algenarten, unter sonst geeigneten Bedingungen auch im Dunkeln Chlorophyll zu bilden (ÉTARD und BOUILHAC, C. r. 127, 119 und Chz. 23, R. 50; RADAIS, Chz. 24, 303); nach anderen Forschern, z. B. ARTARI (Bot. 20, 201), lassen aber diese, übrigens keineswegs einheitlichen Vorgänge, hinsichtlich der ganz andersartigen, bei höheren Pflanzen in Frage kommenden, keine Analogieschlüsse zu, und da es überdies auch unerklärt bleibt, woher wiederum die Algen selbst zu ihrem Chlorophyllgehalte gekommen sind, bezeichnet KLEBS nicht mit Unrecht die ganze Lehre von dieser Symbiose als eine geistreiche Spielerei. Ganz abzuweisen ist jedenfalls der Versuch, sie mit dem Ergrünen höherer Pflanzen im Dunkeln in Verbindung zu bringen; ganze, im Dunkeln gezogene, sogen. etiolirte Pflanzen ergrünen in der Regel nur bei Belichtung, und abgeschnittene etiolirte Blätter nur dann, wenn ihnen im Lichte reichlich Sauerstoff geboten wird, und wenn Kohlenhydrate entweder noch in ihnen gegenwärtig sind, oder ihnen zugeführt werden, indem man sie z. B. auf wässerigen Lösungen verschiedener Zucker (bei geeigneter, am besten mittlerer Concentration) schwimmen lässt (PALLADIN, C. r. 125, 827; Bot. 20, 224).

Ueber die Chemie des Chlorophylls liegt eine eigene, umfangreiche Literatur vor, auf die jedoch an dieser Stelle um so weniger eingegangen werden kann, als, trotz der grossen Zahl

sorgsamer Forschungen, die wirklich feststehenden Ergebnisse bisher nur negativer Natur sind (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, A. 278, 329; 284, 81; 288, 209); sie besagen im Wesentlichen, dass die gewöhnlich als Chlorophyll bezeichnete Substanz aus mehreren Farbstoffen besteht (mindestens aus zwei grünen, Chlorophyll und Allochlorophyll), dass selbst dem Chlorophyll der nämlichen Pflanze zu verschiedenen Zeiten, und auch zu gleicher Zeit in verschiedenen Organismen, keine einheitliche Zusammensetzung zukommt (SACHS und CUBONI, C. 85, 582; GAUTIER, C. r. 120, 355; ÉTARD, C. r. 114, 1116; 119, 289; 120, 328; 124, 351; A. ch. VII, 13, 156; Chz. 23, R. 191), und dass eine Methode zur Darstellung wirklich reinen Chlorophylls bisher nicht gefunden ist. Da man in Folge dessen nicht einmal die Fragen beantworten kann, welche procentische Zusammensetzung das Chlorophyll besitzt, ob es Phosphor und ob es Eisen enthält, u. s. f. so behauptet BODE (J. pr. II, 60, 385) nicht mit Unrecht, dass sich alle weitergreifenden Theoreme auf rein hypothetischem Gebiete bewegen; als Beispiel solcher Lehren sei angeführt, dass STOKLASA (H. 25, 398; B. 29, 2761) die von TSCHIRCH (C. 96, 816) wieder aufgenommene Vermuthung HOPPE-SEYLER's, Chlorophyll sei keine einfache, sondern eine gepaarte Verbindung, dahin erweitert, es sei als ein Lecithin anzusehen, in dem Chlorophyllansäure-Gruppen die Reste der Fettsäuren ersetzen. Besser begründet ist dagegen die, zuerst von HOPPE-SEYLER und NENCKI (H. 4, 201; Arch. f. Path. 24, 430; B. 29, 2879) aufgestellte Lehre von einer näheren Verwandtschaft des Chlorophylls mit dem Blutfarbstoffe, sowie die von der Auffassung beider Pigmente als Derivate des Pyrrols (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, A. 288, 209 und 290, 306; B. 29, 1350; TSCHIRCH, Bot. 14, 76 und B. 29, 1770; MARCHLEWSKI, H. 38, 169); zwei der letzten Abbauproducte, das Phylloporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O$ einerseits, und das Hämatoporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O_6$ bezw. Mesoporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O_2$ andererseits, scheinen sich thatsächlich sehr nahe zu stehen, und beide können zu Hämopyrrol $C_8H_{13}N$ reducirt werden (NENCKI und MARCHLEWSKI, Chz. 23, 689 und 25, R. 232; B. 34, 1687 und 35, 4342; J. pr. II, 61, 47 und 65, 161. NENCKI und SIEBER, C. 1903, 239). Die Zusammensetzung dieser Körper steht jedoch noch nicht endgültig fest; nach ZALESKI (H. 37, 1) ist z. B. Mesoporphyrin $C_{34}H_{38}O_4N_4$ und Hämatoporphyrin $C_{34}H_{38}O_6N_4$.

Als specifische Wirksamkeit wird dem Chlorophyll theils eine chemische, theils eine physikalische zugeschrieben;

keine dieser Seiten darf, wie dies seitens einzelner Forscher geschehen ist, als die allein in Betracht kommende hingestellt, keine aber auch vernachlässigt werden (REINKE, C. 84, 404; Bot.-Ztg. 42, 1). Nach physikalischer Richtung soll das Chlorophyll wirksam sein, indem es die Athmung des Protoplasmas regulirt, und dieses vor allzu energischer Oxydation schützt (PRINGSHEIM, C. 80, 10; SACHSSE, C. 83, 121; WUSTER, B. 21, 1527); ferner wandelt es einen Theil der sogenannten chemischen Strahlen im violetten und ultravioletten Theile des Spectrums, in weniger brechbare, von längerer Schwingungsdauer und grösserer Brauchbarkeit zu assimilatorischen Zwecken um, — wobei vielleicht die Fluorescenz und anomale Dispersion seiner Lösungen eine Rolle spielen (REINKE, C. 84, 220; BONNIER und MANGIN, C. r. 102, 123; KNY, C. 94 b, 485; TONI und GALLERANI, Chz. 27, R. 49); auch scheint es, nach KERNER, solchen Strahlen, die der Assimilation hinderlich sind, den Durchgang zu verwehren. REINKE endlich (C. 85, 506; Bot.-Ztg. 43, 5) sieht das Chlorophyll nur als Ueberträger der Sonnen-Energie auf das mit Kohlensäure beladene Protoplasma an, demnach als einen Sensibilisator von ausserordentlich hoher Vollkommenheit; diese Meinung billigen im Ganzen, und unter Hinweis auf das von ENGELMANN beobachtete Zusammenfallen des Haupt-Absorptionsbandes im Chlorophyllspectrum mit der Stelle maximaler Assimilations-Wirkung, auch MARCHLEWSKI (a. a. O.) und MACCHIATI (C. r. 135, 1128). Unbewiesen, und auch unwahrscheinlich ist die Angabe, dass das Chlorophyll Licht-Energie in elektrische Energie umsetze, die zunächst die Zerlegung des Wassers, und mittelst des so gewonnenen Wasserstoffes an anderer Stelle die der Kohlensäure ermögliche (BALLÓ, B. 17, 10; PUTZ, C. 86, 774), und auch Versuche wie die WALLER's (S. 67, 129) sprechen nicht zu ihren Gunsten; auch dass PRINGSHEIM (C. 87, 1380) die Kohlensäurezersetzung und die Sauerstoffabgabe an verschiedenen Orten vor sich gehen lässt, kann nicht als Stütze einer derartigen Ansicht angeführt werden, da PRINGSHEIM nicht nur eine räumliche, sondern auch eine zeitliche Trennung beider Processe voraussetzt.

Die chemische Wirkung des Chlorophylls hat viele verschiedene Deutungen erfahren. Zumeist wurde sie analog jener des Hämoglobins construirt; das Chlorophyll sollte durch Reduction in einen Körper übergehen, den HOPPE-SEYLER (H. 3, 343; 4, 203; 5, 75) und TSCHIRCH (B. 16, 2735; Chz. 18, 1515) als Chloro-

phyllan, PRINGSHEIM (C. 80, 299) als Hypochlorin, SCHUNCK (B. 25, R. 439) als Phylloxanthin, REINKE (Ö. 23, 346) und TIMIRJASEFF (C. r. 102, 686) als Protophyllin bezeichneten; unter seinem kräftig reducirenden Einflusse sollten dann des Weiteren aus Kohlensäure und Wasser Kohlenoxyd, Wasserstoff, und Sauerstoff hervorgehen, deren erstere man sich zu organischen Stoffen zusammentretend dachte, während der Sauerstoff durch Oxydation das ursprüngliche Chlorophyll wieder herzustellen, und so den Neubeginn des ganzen Vorganges einzuleiten bestimmt war. Zuweilen nahm man auch für den Sauerstoff noch einen besonderen Ueberträger an; HORSFORD (B. 6, 1300), DE VRIES (C. 85, 219), und BALLÒ (B. 22, 750) bezeichneten z. B. als solchen gewisse Eisenverbindungen, hingegen ARNAUD (C. r. 109, 911), IMMENDORF (L. J. 13, 507), TAMMES (Chz. 24, R. 149), und TWSETT (C. 1900, 480) das Carotin, einen angeblich vom Chlorophyll unzertrennlichen, durch hohes Bindungsvermögen für Sauerstoff (bis 24 Proc.) ausgezeichneten Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{38}$, über dessen Eigenschaften und Functionen sich aber noch wenig Bestimmtes aussprechen lässt (MOLISCH, Bot. 14, 18; HILGER, Chz. 21, 832; ZOPF, Bot. 18, 461); unter dem Einflusse intensiver Belichtung soll sogar ein unmittelbarer Uebergang von Chlorophyll in Carotin möglich sein (MOLISCH, Bot. 20, 360). Noch andere Forscher endlich nahmen ihre Zuflucht zû einer der Oxydasen oder Peroxydasen, die nach WOODS (C. 99 b, 1026), BACH und CHODAT (B. 35, 2466 und 3943), und ASO (C. 1902 b, 1419) theils als solche, theils als Zymogene in allen grünen Pflanzen nachweisbar sind, und zu denen auch das von RACIBORSKI als specifisches Analogon des Hämoglobins angesehene Leptomin gehört (Chz. 22, R. 161 und 26 R. 109; Bot. 16, 52 und 119; BACH und CHODAT, Bioch. 1, 458); bestimmte Vorstellungen über die Art der Wirksamkeit solcher Oxydasen lassen sich allerdings nicht bilden, um so mehr, als neben ihnen fast stets auch reducirende Hydrogenasen oder Katalasen (s. unten) vorhanden sein, und ihren Einfluss bis zu einem gewissen Grade, zuweilen aber auch völlig, compensiren sollen (s. unten).

Nach MOLL (Chz. 12, R. 32) und HANSEN (C. 87, 1270) spielt indessen das Chlorophyll eine Rolle, wie sie ihm die erwähnten chemischen Theorien zuweisen, überhaupt nicht, vielmehr liefert es unmittelbar eine lose Verbindung mit der Kohlensäure, und führt diese so dem assimilirenden Plasma zu. Nach LANGLEY (C. r. 95, 482) und TIMIRJASEFF (C. r. 96, 375; 101, 851) hin-

wiederum zerlegt das Chlorophyll die Kohlensäure, indem es zugleich selbst Zersetzung erleidet: seine charakteristischen Absorptionsbande liegen in jenem Theile des Spectrums, der auch den Ort der Strahlen maximaler Energie darstellt, und in Folge der Absorption gerade dieser Strahlen und ihrer Umsetzung in chemische Energie, fallen die Maxima der Energie und der Zersetzung zusammen. Aus einer Beobachtung von NAGAMATZ (C. 87, 163) soll erhellen, dass Sonnenlicht, das durch ein lebendes Blatt von nur 0,2 mm Stärke gegangen ist, schon keine assimilatorische Kraft mehr besitze; offenbar liegt jedoch hier ein Irrthum, oder eine unrichtige Deutung der Versuchsergebnisse vor, auch fanden TIMIRJASEFF (C. r. 96, 375 und 109, 379), PFEFFER (P. I, 148, 88), und DETLEFSEN (C. 89 b, 851), dass von der gesammten Energie des Lichtes in seltenen Fällen 40 Proc., im Durchschnitte aber nur 20 bis 25 Proc. vom Chlorophyll absorbirt, und bloss 1 bis 1,25 Proc., häufig sogar nur 0,8 Proc. in chemische Arbeit umgewandelt werden.

Ueber die quantitativen Leistungen dieser Arbeit ist nur Weniges bekannt. Nach SACHS (C. 83, 945) bildet 1 qm Blattfläche von Helianthus und Cucurbita binnen einer Stunde im Sonnenlichte 1,818 bezw. 1,502 g Stärke, also innerhalb der 15 Stunden eines Sommertages 22,5 bezw. 27,3 g, was für ein ganzes Exemplar dieser Pflanzen 36 bezw. 185 g entspricht; KRAUS und MENZE beobachteten (1889) zwanzig Pflanzen, von denen nach zehnstündigem Verweilen im diffusen Tageslichte, auf je 1 qm Blattfläche gebildet hatten: zwei 1 bis 2 g, zehn 2 bis 3 g, sieben 3 bis 4 g, und eine 4 bis 5 g Kohlenhydrate; SAPOSCHNIKOFF fand (Bot. 8, 233) für 1 qm Blattfläche von Helianthus und Cucurbita, bei ganz heiterem Himmel 0,729 bezw. 0,403 g Stärke in der Stunde, und bei bedecktem Himmel bloss 50 bis 20 Proc. dieser Menge, DETLEFSEN (a. a. O.) 1,5 g, und BROOCKS (Ö. 23, 114) 0,721 g; 100 g Rübenblätter häufen nach STOKLASA binnen zwölf Stunden 0,258 g Rohrzucker an; Blätter gesunden Zuckerrohres assimiliren in vollem Sonnenscheine täglich 15 bis 20, oft aber bis 27 Proc. ihres Gewichtes (KAMERLING, D. Z. 28, 1289). Das Gedeihen ausgebildeter Laubblätter zeigt sich enge mit dieser Assimilations-Thätigkeit verknüpft, und wird geschädigt, sobald diese Störungen erleidet, z. B. durch Mangel an Kohlensäure (VÖCHTING, C. 92 b, 81); ebenso wird aber die Assimilation auch vermindert oder zum Stillstande gebracht, wenn die rasche und ungestörte Fortleitung der Assimilate gehindert, und dadurch

deren Ansammlung veranlasst wird (SAPOSCHNIKOFF, Bot. 8, 233; 11, 391), wie etwa durch Abtrennung der Blätter von der Mutterpflanze. Abgeschnittene Weinblätter z. B. leben unter günstigen Bedingungen in freier Luft und im Sonnenlichte nur noch sechs bis acht Tage weiter, dann aber hört die Assimilation auf, und es sind im Quadratmeter Blattfläche 16,4 bis 19,4 g Kohlenhydrate vorhanden, d. i. 30 bis 35 Proc. der Trockensubstanz; unter sonst gleichen Umständen in einer Atmosphäre von 22,9 Proc. Kohlensäuregehalt verweilend, enthielten jedoch die Blätter für jeden Quadratmeter Fläche schon nach 1,5 bis 2 Tagen 24,5 bis 29,8 g Kohlenhydrate, d. i. 30 bis 35 Proc. der Trockensubstanz.

Nach Angaben von REGNARD (C. r. 101, 1293) und FRIEDEL (C. r. 132, 1138) soll „Photosynthese" auch ausserhalb der pflanzlichen Zellen und unabhängig von der Zellstructur erfolgen; JODIN (C. r. 102, 767), KNY (Bot. 15, 388), HARROY (C. r. 133, 890), und HERZOG (H. 35, 459) stellen diese Behauptung in Abrede, während MACCHIATI (C. r. 135, 1128) ihr zustimmt, und sie darauf zurückführt, dass das Chlorophyll nur als Sensibilisator fungire (s. oben), der wesentliche Factor der Assimilation aber, wie schon BARANETZKY annahm, ein Enzym sei, das sich dem Glycerinauszuge zu günstiger Zeit gesammelter Blätter mittelst Benzol entziehen lasse. Auch wenn sich diese Theorie bestätigen sollte, bliebe indessen die Thatsache bestehen, dass allein die Zelle das fragliche Enzym auszuscheiden vermag, und dass daher die Assimilation mit dem Leben des Protoplasmas untrennbar verknüpft ist. Schon seit Langem war bekannt, dass sich die Intensität der Assimilation der Menge des Protoplasmas direct proportional erweist (DEHÉRAIN und MAQUENNE, A. a. 1878, 216; PRINGSHEIM, C. 87, 1380; WURSTER, B. 21, 1527), und die Vermuthung einer unmittelbaren Thätigkeit des Protoplasmas bei der Assimilation lag daher nahe; es ist jedoch schwierig, sich über die ihm zukommende Rolle einen bestimmten Begriff zu machen, und mehr als blosse Worterklärungen zu geben. Nach DE VRIES (Jahrb. f. Bot. 1884, 383), CRATO (Bot. 10, 250), WLADIMIROFF (Z. Ph. 7, 529), MAQUENNE (C. r. 123, 898; 125, 576), und MENDELEJEFF soll der, in den Pflanzenzellen herrschende osmotische Druck von vier bis fünf, ja unter Umständen 10 bis 15 Atmosphären. eine Grundbedingung für die Wirksamkeit des Protoplasmas bilden; CRATO (a. a. O.) setzt ferner eine, unter dem Einflusse des Lichtes gesteigerte Molecular-Bewegung des Plasmas voraus. DETMER (Bot.-Ztg. 1888, 40) eine continuirliche Dissociation der

lebenden Eiweissmolecüle, als der physiologischen Elemente des Plasmas, — die natürlich von einer fortwährenden Neubildung des letzteren begleitet sein muss; WENDT nimmt an (C. 93 b, 756), dass das Plasma, das nach MOLL (Chz. 12, R. 32) die Kohlensäure in Form einer losen Chlorophyll-Verbindung zugeführt erhält, unter dem Einflusse capillarer Attraction Condensationen vermittelt, und STOHMANN glaubt (Biol. 31, 364), dass das Plasma die Kohlensäure oder deren Reductionsproducte zunächst unmittelbar seinen Molecülen anlagere, die dann weiterhin, in Folge verschiedener katalytischer Anstösse, wieder zerfallen, und dabei Kohlenhydrate, Fette, Albuminate, und andere Substanzen abspalten (s. unten). Indessen verlaufen die Vorgänge, die als anscheinend besonders klare, von früheren Forschern zum Belege solcher Ansichten herangezogen wurden, z. B. die Spaltung des protoplasmatischen Eiweisses bei Keimungsprocessen und sein Wiederaufbau aus den Spaltungsproducten, keineswegs so glatt und durchsichtig, wie man ehemals anzunehmen geneigt war. Was die Zersetzung des Eiweisses beim Keimen betrifft, so dürfen die, schon 1872 von PFEFFER und 1878 von BORODIN (Bot.-Ztg. 1878, 802) aufgestellten Lehren, durch die Arbeiten SCHULZE's (L. J. 9, 727; H. 24, 103; 26, 411; 30, 241; L. J. 30, 287; H. 38, 199), mit denen auch jene von PRIANISCHNIKOW (L. V. 55, 32), SUZUKI (C. 1902 b, 385), BALICKA (C. 1903, 847), und Anderen übereinstimmen, als endgültig bewiesen gelten. Hiernach spielt sich diese Zersetzung in Gestalt einer verwickelten Hydrolyse ab, und keineswegs in der eines einfachen Zerfalles in Kohlenhydrate und Amide (Asparagin, Glutamin, . . .), vielmehr treten diese nicht selten erst als secundäre und synthetische Producte auf, oder als solche eines regressiven Stoffwechsels, und werden erst in Folge besonderer Verhältnisse des letzteren in mehr oder minder hohem Grade angehäuft; als Mittelglieder dürften hierbei u. a. nach FISCHER (Chz. 26, 940) amidirte Kohlenhydrate, die ihnen verwandten Oxyaminsäuren vom Typus des Serins $COOH.CH(NH_2).CH_2OH$, und die wieder diesen nahestehenden Amidosäuren (namentlich α-Aminosäuren) in Betracht kommen. Was den Wiederaufbau des Eiweisses anbelangt, so häuft die Pflanze schon von vornherein die zu diesem geeigneten Stickstoff-haltigen und -freien Stoffe an, bildet sie aus anderen um, spaltet sie aus schon vorhandenen Verbindungen ab, und transportirt sie an die passenden Stellen (SCHULZE, Chz. 21, 627; TABAYASHI und SUZUKI, C. 97 b, 684); die eigentliche

Synthese, die das Vorhandensein stickstoffhaltiger Substrate und reichlicher Mengen löslicher Zucker voraussetzt, erfolgt aber ebenfalls nicht direct, sondern wieder durch Vermittelung einer Reihe vermuthlich den oben genannten nahestehender Zwischenproducte (GODLEWSKI, C. 98, 260; ZALESKI, Bot. 15, 536; PRIANISCHNIKOW, Bot. 17, 151 und L. V. 52, 347; SUZUKI, C. 97, 934; 98b, 722; 99, 530. MAZÉ, C. r. 128, 185; IWANOFF, L. V. 55, 58; NEDOKUTSCHAJEW, L. V. 56, 303); LAURENT und MARCHAL (C. 1903, 885) lassen hierbei die Kohlenhydrate die Rolle der unentbehrlichen Träger condensirter Energie spielen. Nach Untersuchungen von HANSTEEN (Bot. 14, 362 und N. Z. 38, 57; Chz. 23, R. 372), SCHULZE (L. J. 27, 516), und WENT (Amst. Akad. 1901, 492) vollziehen pflanzliche Zellen diese Synthese sehr allgemein auch bei künstlicher Zufuhr der erforderlichen Bildungsstoffe, wobei jedoch scharfe individuelle Verschiedenheiten hervortreten, z. B. betreffs des begünstigenden Einflusses des Lichtes (PALLADIN, C. r. 128, 377), und betreffs Eignung der zugeführten Substrate; nach HANSTEEN bilden z. B. manche höhere Pflanzen Eiweiss nur aus in der Nährlösung vorhandenem Traubenzucker nebst Asparagin, Harnstoff, Chlorammonium, und Ammoniumsulfat, oder aus Rohrzucker nebst Glycocoll, während die umgekehrten Combinationen, sowie solche mit Alanin, Leucin, Kreatin, und Ammoniumnitrat, nur zu beträchtlicher Anhäufung, nicht aber zur Vereinigung der Materialien führen; bei anderen höheren Pflanzen erfolgt aber nach WENT die Synthese auch aus Rohrzucker nebst Asparagin, Glutamin, und Harnstoff, aus Maltose nebst Leucin, Tyrosin, Kreatin, Glycocoll, und Hippursäure, sowie aus Glycerin nebst Alanin; niedere Pflanzen endlich, wie Algen, Schimmel und andere Pilze, vollziehen sie auch aus Zuckerarten und Ammoniumnitrat, Peptonen, Amidosäuren, u. s. f. (ARTARI, Bot. 19, 7; CHARPENTIER, C. r. 134, 671; CZAPEK, C. 1902, 533, 1068, 1428).

Nach NERNST (Z. Ph. 6, 40) und OSTWALD (Z. Ph. 6, 81) sind in assimilatorischer Hinsicht auch die eigenthümlichen Functionen zu berücksichtigen, die durch den Bau der protoplasmatischen Elemente bedingt sind; wie QUINCKE zeigte (P. II, 35, 629), besteht nämlich der Protoplasma-Schlauch aus einer sehr dünnen zähflüssigen Membran, die den Zellinhalt in geschlossener Oberfläche umhüllt, und die ein Lösungsmittel für Wasser, nicht aber für die in diesem gelösten Stoffe ist, weshalb sie auch nur dem ersteren, nicht aber den letzteren den

Durchgang gestattet; dieses Häutchen hat also alle Eigenschaften einer sogenannten Niederschlagsmembran, und eine von solchen halbdurchlässigen Wänden begrenzte Zelle vermag zu sehr charakteristischen, und unter Umständen auch umkehrbaren Reactionen Veranlassung zu geben, sie kann z. B. unter gegebenen Bedingungen gelöste Substanzen zurückhalten, unter abweichenden Bedingungen, z. B. wenn sie von einer anderen Flüssigkeit bespült wird, sie aber austreten lassen, u. s. f. In dieser Hinsicht sind auch die Reizwirkungen von Wichtigkeit, die gelöste Substanzen auf das Protoplasma ausüben, und die in auffälliger Weise namentlich als sogen. Chemotaxis hervortreten; nach MARCACCI (1895) wirken z. B. schon Spuren Chinin, Morphin, und Strychnin lähmend und hindernd auf die Ueberführung von Stärke in Glykose; umgekehrt fördern noch Traubenzucker- und Rohrzucker-Lösungen von nur 0,01, ja von 0,001 Proc., die Anziehung der Archegonien und Spermatozoiden der Laubmoose, und die Beweglichkeit der Sporen vom Mucorineen und verwandten Pilzarten (MIYOSHI, Bot.-Ztg. 52, 1). Phänomene solcher Art liegen vermuthlich auch der von KLEBS (Jahrb. f. Bot. 32, 1; Chz. 22, R. 202) beobachteten, höchst merkwürdigen Thatsache zu Grunde, dass die Fortpflanzung gewisser Pilze, die sonst nur ungeschlechtlich (durch Sporangien) geschieht, sofort und ausnahmslos geschlechtlich (durch Zygoten) erfolgt, sobald die Nährsubstrate gewisse Kohlenhydrate enthalten; zu diesen gehören Glykose, Fruktose, Galaktose, Saccharose, Maltose, und auch Mannit, Dulcit, und Dextrin, nicht aber Rhamnose, Stärke, Glykogen Inulin, Lichenin, Sorbinose, Laktose, Raffinose, und auch Erythrit und Sorbit.

Ueber den Zusammenhang der Athmungs-Thätigkeit des Protoplasmas mit der Assimilation lässt sich zur Zeit ebenfalls noch nichts Bestimmtes aussagen. Nach PRINGSHEIM (a. a. O.) spielen sich in jeder belichteten Zelle gleichzeitig zwei Vorgänge ab, die Reduction der Kohlensäure, und die Athmung; in sauerstoffhaltiger Atmosphäre würde durch zu intensive Belichtung letztere allzu sehr gefördert werden, und damit der Verlust durch die Athmung nicht den Gewinn durch die Assimilation überwiege, muss das Chlorophyll als Regulator eingreifen. Ob das Protoplasma die Kohlensäure direct ausathmet, wie DEHÉRAIN und MÜNTZ annehmen (C. r. 86, 49), oder zunächst ein Zwischenproduct abscheidet, das sich erst an der Luft zu Kohlensäure oxydirt, wie dies MAQUENNE voraussetzt (C. r. 119,

110), ist noch unentschieden; jedenfalls kann aber ein derartiger Umbildungsprocess nur fortdauern, wenn stets eine genügende Menge von Reservestoffen (wesentlich Kohlenhydraten) zur Verfügung steht, deren Beschaffung durch Assimilation erfolgen muss. Diese Function ohne Weiteres auch wieder dem Protoplasma als unmittelbare und alleinige zuzuschreiben, wie dies u. a. LEPLAY, mit Berufung auf das Vorhandensein von Kohlenhydraten in vielen Pilzen, und auf das Verhalten gewisser Spaltpilze gethan hat, geht jedoch nicht an: Die höheren Pilze bilden die Kohlenhydrate nicht aus Kohlensäure, sondern aus anderen, bereits fertigen organischen Nährstoffen, und zwar auf einem Wege, den man bislang nicht einmal durch Hypothesen zu beleuchten vermag, geschweige denn zu Analogieschlüssen zu benutzen das Recht hat; zwischen den Lebenserscheinungen der höheren chlorophyllhaltigen Gewächse und der fraglichen Spaltpilze besteht jedoch überhaupt keine Vergleichbarkeit mehr, da diese, auf uns gänzlich unbekannte Weise, eine vollständige Synthese organischer Substanz, und zwar unter Umständen auch ganz unabhängig vom Sonnenlichte, zu vollziehen vermögen, wie das für Nitromonas und verwandte Arten HUEPPE (C. 87, 1512), HUEPPE und HERÄUS (C. 90b, 111), LOEW (Bot. C. 12, 222), GODLEWSKI (B. 26, R. 527), LEONE und MAGNANINI (B. 24, R. 674) sowie WINOGRADSKY (C. 90b, 110), für die sogenannten Purpurbacterien ENGELMANN (C. 89, 80; Pf. 57, 375), und für die „eiweissbildenden“ Bacterien GERLACH und VOGEL (C. 1901b, 820) erwiesen haben. Zweifellos ist jedoch hinsichtlich der erwähnten Functionen eine maassgebende Mitwirkung des Protoplasmas anzunehmen, theils eine directe, theils eine indirecte, und namentlich scheinen hierbei Ausscheidungen solcher Enzyme mit in Frage zu kommen, die geeignet sind, die entsprechenden Umwandlungen zu vollziehen oder zu fördern (s. unten).

Die erwähnten Beziehungen zwischen den, durch Assimilation gebildeten Reservestoffen, und den Athmungs-Erscheinungen, treten besonders deutlich bei einem von MÜLLER-THURGAU (L. J. 1882, 750) erforschten Vorgange zu Tage: der Zuckerbildung beim Erfrieren, hauptsächlich bekannt als „Süsswerden“ der Kartoffeln bei anhaltend tiefer Temperatur. Das Süsswerden ist nämlich keineswegs eine Folge des Erfrierens, sondern eine solche des vorangehenden längeren Verweilens in der Kälte (0 bis —3°): dieses setzt die Lebensvorgänge, und namentlich die Athmung des Protoplasmas stark herab, so dass der, aus der Stärke ent-

stehende Zucker, — nach BERSCH (Ö. 25, 766) häufig 1 bis 9 Proc. Traubenzucker und 2 bis 3 Proc. Rohrzucker betragend —, nicht mehr verbraucht werden kann, sondern sich anzuhäufen beginnt, um so mehr, als zugleich auch die Fähigkeit des Protoplasmas, den nicht zur Deckung des Athmungsverlustes nöthigen Zucker in Stärke zurückzuverwandeln, bedeutend geschwächt erscheint. Bringt man daher bei 0° süss gewordene Kartoffeln in einen 20° warmen Raum, so verschwindet mit wieder gesteigerter Athmung auch der Zucker, sowohl der neugebildete, als auch der schon angehäufte, und zwar werden nach BERSCH (a. a. O.) etwa 30 Proc. seiner Gesammtmenge unmittelbar verathmet, etwa 60 Proc. aber wieder in Stärke zurückverwandelt. Dass Kartoffeln, die im Lichte keimen, keinen, solche die im Dunkeln keimen, vielen Traubenzucker enthalten (DETMER, Bot. 11, 149), und dass Kartoffeln während der Ruheperiode Traubenzucker bilden, der erst beim Austreiben wieder verschwindet (WIESNER, Ö. 18, 409), beruht gleichfalls auf einer Herabsetzung der Athmung; bewirkt man eine solche, z. B. durch tiefe Temperatur, künstlich, so werden auch Hanfkeimlinge, Weinblätter, u. s. f., zuckerhaltig, die, unter normalen Bedingungen gewachsen, keinen oder fast keinen Zucker führen. Dem entsprechend, und weil ausserdem Zuckerbildung den Gefrierpunkt des Zellsaftes herabsetzt, demnach als Kälteschutz wirkt, findet man auch, nach PFEFFER, SAPOSCHNIKOFF, und LITFORS (Chz. 20, R. 283), in den Blättern der wintergrünen Gewächse (mit Ausnahme der unter Wasser lebenden Pflanzen, deren Temperatur in der Regel nicht unter 4 bis 5° sinkt) keine Stärke vor, sondern Traubenzucker; die Schliesszellen bilden schon bei blosser Temperaturerhöhung Stärke zurück, die übrigen Zellen nur bei gleichzeitigem Luftzutritte, den aber schon einige Schnittflächen ausreichend vermitteln; ebenso führen Blätter und Zweige von Laubbäumen und Gesträuchen, wenn man sie aus der Winterkälte in einen warmen Raum bringt, schon nach wenigen Stunden reichliche Stärke, die ebenso rasch wieder verschwindet, sobald man jene in die kalte Umgebung zurückversetzt. Analoge Beobachtungen machte STROHMER (Ö. 31, 933) auch an Rübenblättern und an Rüben: verweilen diese längere Zeit bei niedriger Temperatur oberhalb 0°, so arbeiten zwar die, bei allen den beschriebenen Vorgängen thätigen Enzyme noch weiter, und führen im vorliegenden Falle Rohrzucker in den zur Athmung tauglichen Invertzucker über, die Athmung selbst sinkt aber auf ein Minimum herab, und in

Folge dessen wird reducirender Zucker bis zu einem gewissen, oft nicht unerheblichen Betrage angehäuft.

Aus der Thatsache, dass die chlorophyllhaltige Zelle Kohlensäure und Wasser in synthetischer Weise zu Kohlenhydraten umzubilden vermag, darf jedoch nicht gefolgert werden, dass sie ausschliesslich die durch Assimilation gewonnene organische Substanz zu verwerthen im Stande ist. Schon SAUSSURE beobachtete 1804 die Aufnahme von Zucker aus einprocentiger Lösung durch Blätter, und BÖHM (C. 83, 317) machte darauf aufmerksam, dass z. B. entstärkte etiolirte Blätter, auf Zuckerlösung gelegt, oder in sie eingetaucht, auch aus der eingewanderten organischen Substanz Stärke bilden, und zwar in einer, der Concentration der Lösungen proportionalen Menge, die aber unter Umständen den nämlichen Betrag erreichen kann, der bei normaler Vegetation vorhanden ist. LAURENT (Bot.-Ztg. 1886, 151) fand dies bestätigt, und zeigte, dass die Blätter mancher Pflanzen bloss eine einzige (meist die natürlich in ihnen vorhandene) Zuckerart, und auch diese nur in beschränktem Maasse aufnehmen, die anderer Pflanzen aber verschiedene Zucker oder verwandte organische Stoffe, und zwar in bedeutender Menge; nach SAPOSCHNIKOFF (Bot. 9, 293) bilden z. B. abgeschnittene Blätter von Ribes und Vitis, auf Zuckerlösung von 2 bis 8 Proc. gelegt, bis zum zehnten Tage Stärke, und wenn dieser Vorgang in Folge mangelnder Wegschaffung der Assimilate zum Stillstande kommt, enthalten sie im Quadratmeter Blattfläche 11 bis 19 g Kohlenhydrate (hauptsächlich Stärke), d. i. 17 bis 27,5 Proc. der Trockensubstanz.

In umfassender Weise untersuchten BÖHM (Bot.-Ztg. 1883. 50), LAURENT (C. r. 125, 887; 127, 786), MEYER (Bot.-Ztg. 1886, 280; N. Z. 17, 153), MONTEVERDE (A. a. 19, 444), PHIPSON (N. 50. 288), BOKORNY (L. V. 36, 229; Chz. 18, 21; 20, 1005; 22, 90) und PALLADIN (C. r. 128, 377) dieses Verhalten, indem sie entstärkte niedere und höhere chlorophyllhaltige Pflanzen bezw. Blätter, bei Luft- und Lichtzutritt und unter Kohlensäureausschluss 10 bis 20 Tage bei 15 bis 20° C. auf Lösungen vegetiren liessen, die 5 bis 10 Proc. Zuckerarten oder diesen nahestehender Stoffe. und 0,2 bis 0,05 Proc. der verschiedensten anderen Substanzen enthielten, wobei Säuren mit Kalkwasser, Basen mit Schwefelsäure neutralisirt wurden. Spirogyren und Algen bildeten hierbei Stärke aus folgenden, in 0,2- bis 0,05 procentiger Lösung dargereichten Körpern: Rohrzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker,

Maltose, Glycerin, Glykol, Methylalkohol, Methylal, Acetessigester, formaldehyd-schweflige Säure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Milchsäure, Glyoxalsäure, Asparaginsäure, Harnstoff, Glycocoll, Leucin, Kreatin, Hydantoin, Urethan, Trimethylamin, Pepton, und Phenol; als nicht assimilirbar erwiesen sich: Alkohol (?), Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol, Trimethylcarbinol; Erythrit, Chinasäure, Phenylessigsäure, Anilin, Pyridin, und Indol. Einige Algen, z. B. nach BOUILHAC (C. r. 133, 55) Nostoc punctiforme, assimiliren auch im Dunkeln, jedoch nur Glykose, Rohrzucker und Maltose, während Milchzucker wenig, andere Zucker (auch Fruktose) gar nicht aufgenommen werden, oder sogar hemmend wirken; die Sporen mancher Moose vermögen ebenfalls im Dunkeln den Traubenzucker der Nährlösungen zu absorbiren und in Stärke umzuwandeln (GÖBEL, Chz. 21, R. 20). — Für die Blätter einer grossen Anzahl Phanerogamen zeigten sich als brauchbares, zur Umwandlung in Stärke geeignetes Nährmaterial: Traubenzucker und Fruchtzucker, besonders letzterer, der nach VOIT (Biol. 28, 290) zuweilen selbst im Dunkeln kräftig resorbirt wird; Galaktose, jedoch nur für einige Sileneen und für Kartoffeltriebe; Maltose, besonders für Dahlia, weniger für andere Pflanzen, gar nicht für Beta vulgaris und Syringa vulgaris; Rohrzucker, theils mit, theils ohne vorherige Inversion (ersteres nach LAURENT für die Getreidearten, letzteres z. B. für Beta vulgaris), und für erwachsene Blätter von Astragaea und Nicotiana auch im Dunkeln (SAPOSCHNIKOFF, Bot. 7, 258); Milchzucker, ebenso wie Galaktose; Mannit, besonders für die an Mannit reichen Oleaceen; Dulcit, jedoch nur für Evonymus europaeus, der stets Dulcit enthält; Glycerin, fast stets in reichlicher Weise (ACTON, C. 90, 168); Methylalkohol und Methylal, besonders für Bohnenpflanzen und Zwiebelpflänzchen (SAWA, C. 1902b, 1419); Inulin (ACTON, a. a. O.). Auf alle derartigen Resorptionen, besonders wenn sie im Dunkeln stattfinden sollen, ist die Temperatur von grösstem Einflusse; bei 16 bis 18° C. bilden z. B. stärkefreie Laubblätter im Dunkeln eben noch Stärke, wenn die Nährlösung, auf der sie schwimmen, 2 Proc. Rohrzucker enthält, während bei 0 bis 2° C. der Zuckergehalt wenigstens 10 Proc. betragen muss (CZAPEK, Bot. 19, 120). Von keiner höheren Pflanze wurden bei obigen Versuchen aufgenommen: Raffinose; Erythrit; Inosit; Formose (WEHMER, B. 20, 2614), die nach LOEW (B. 20, 3039) jedoch ein gutes Nährmaterial für manche Schimmel-

pilze abgiebt; Trioxymethylen*(?); Glykogen; Dextrin; Aldehyd. Acroleïn, und Lävulinsäure (ACTON, a. a. O.); Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, und Gerbsäure; die widersprechenden Angaben STUTZER's (Bot.-Ztg. 1877, 232; B. 9, 1395) betreffs einiger dieser Säuren sind nach BOKORNY (a. a. O.) irrig, da die Gegenwart zersetzender Spaltpilze, wie sie SCHMÖGER (B. 12, 753), KÖNIG (B. 14, 211), und schon früher PASTEUR und BÉCHAMP beobachteten, nicht ausgeschlossen war. Ueber die ganz abweichende Art aber, in der Spaltpilze, wie auch Schimmel- und Hefen-Pilze, den Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt der verschiedensten Nährstoffe auszunutzen vermögen, haben die Arbeiten von BOKORNY (Chz. 20, 69; C. 97, 426 und 553; Pf. 89, 454) und CZAPEK (Chz. 26, R. 314) näheres Licht verbreitet.

Die Frage, in wie weit bei den erwähnten Umwandlungs-Erscheinungen das Chlorophyll, und in wie weit das Protoplasma betheiligt sei, lässt sich auch an dieser Stelle nicht endgültig beantworten, doch ist es unzweifelhaft, dass auch das Protoplasma eine wichtige Rolle spielt, da BROWN und MORRIS (N. 61, 201) gezeigt haben, dass sich z. B. der Embryo der Gerste von Traubenzucker, Fruchtzucker, Galaktose, Rohrzucker, Maltose, Raffinose, und Glycerin (nicht aber von Milchzucker und Mannit) unmittelbar zu ernähren vermöge, und da ferner Pflänzchen und Blätter bei Darreichung von Rohrzucker und anderen Polysacchariden reichlich hydrolysirende Enzyme produciren und sogar in die Nährlösung abscheiden (LAURENT, C. r. 127, 786). Nach BÖHM (C. 89, 526) und WINKLER (Chz. 22, R. 315) sind übrigens alle Versuche in der angedeuteten Richtung, und namentlich was die Stärkebildung in entstärkten Blättern anbelangt, mit grösster Vorsicht zu deuten, denn bei günstigen Concentrations-Verhältnissen kann sich, auch in kohlensäurefreier Atmosphäre, in den Chlorophyllkörnern aus Traubenzucker Stärke rückbilden und abscheiden, es liegt also stets die Möglichkeit vor, dass die einwandernde organische Substanz nur Concentrations-ändernd gewirkt habe; ist sie im Allgemeinen auch nicht gross (BOKORNY, L. V. 36, 229), so darf sie doch keinesfalls unberücksichtigt bleiben.

Die in der assimilirenden chlorophyllhaltigen Zelle primär entstehende complicirtere Verbindung wird, wie im Vorstehenden bereits mehrfach angedeutet wurde, zumeist für ein Kohlenhydrat erklärt. Zu Gunsten dieser Ansicht sprechen vor Allem die Untersuchungen BOUSSINGAULT's (C. r. 53, 862)

und HOLLE's („Flora“ 1877, 118), denen zufolge die Volumina der eingetretenen Kohlensäure und des ausgeschiedenen Sauerstoffes gleich sind, was nur bei Bildung eines Kohlenhydrates möglich ist; auch stimmen, nach RODEWALD (C. 88, 451 und 1487), die Verhältnisse des Wärmeumsatzes gut mit ihr überein. Sie zu verallgemeinern ist jedoch trotzdem, wie SACHSSE (C. 83, 121), sowie BONNIER und MANGIN ausführen (C. r. 100, 1303 und 1519), nicht ohne Weiteres zulässig, denn da zugleich mit der Assimilation, die Kohlensäure zersetzt und Sauerstoff abscheidet, auch die Athmung verläuft, bei der Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure abgegeben wird, so ist, falls nicht beide Reactionen genau parallel vor sich gehen, offenbar nur ihre Differenz der Messung zugänglich. Zudem weicht wieder, bei der Athmung selbst, das Verhältniss der Volumina Sauerstoff und Kohlensäure häufig in ziemlich weiten Grenzen vom Werthe 1 ab, theils unter dem Einflusse physikalischer, theils unter jenem chemischer Ursachen (DEHÉRAIN und MAQUENNE, C. r. 100, 1234; SCHLOESING, C. r. 100, 1236; C. r. 115, 1017; C. r. 117, 756 und 818; BERTHELOT und ANDRÉ, C. r. 101, 24 und A. ch. VI, 10, 85; DEHÉRAIN, C. r. 101, 887 und 1020; PEYRON, C. r. 105, 385; RODEWALD, C. 88, 1487; PURIEWITSCH, Bot. 16, 219); insbesondere wirkt nach BERTHELOT, DEHÉRAIN und MOISSAN (C. r. 78, 1112), und MANGIN (C. r. 109, 716), noch die Bildung und Zersetzung der Carbonate und Bicarbonate verwickelnd, sowie die Anhäufung und die mehr oder minder unvollständige Verbrennung von Pflanzensäuren und Fetten, die oft complicirte, schwer zu deutende Erscheinungen bedingt, z. B. die gleichzeitige Abgabe von Kohlensäure und Sauerstoff, die AUBERT (C. r. 112, 674) bei der Vegetation gewisser Cacteen in intensivem Sonnenlichte und bei 35 bis 38° Wärme beobachtete. Die Volum-Verhältnisse zwischen Kohlensäure und Sauerstoff allein berechtigen demnach jedenfalls nicht zu dem allgemeinen Schlusse, dass das primäre Assimilationsproduct stets ein Kohlenhydrat sei; ein solcher widerspräche auch der Erfahrung, die zwar Theorien wie die den Alkohol betreffenden MAZÉ's (C. r. 128, 1608 und 134, 191; C. 1902b, 459) vorerst nicht zu bestätigen vermag, dagegen in zahlreichen Fällen, und zwar sowohl bei höheren Pflanzen, z. B. bei vielen Musaceen (SACHSSE, C. 83, 121) und Cacteen (BRIOSI, Bot.-Ztg. 1873, 528), als auch bei niedrigeren, z. B. bei vielen Algen (BORODIN, Bot.-Ztg. 1878, 497; HANSEN, C. 94b, 481), die anfängliche Bildung von Oelen oder Fetten mit grösster Wahrschein-

lichkeit festzustellen vermochte. Die Frage, wie man sich unter diesen Umständen die weitere Bildung der Kohlenhydrate aus den Fetten vorzustellen habe, kann allerdings bisher nicht mit Bestimmtheit beantwortet werden; den nämlichen Uebergang der Oele und Fette in Stärke und Zucker, wie er z. B. nach BOUSSINGAULT (C. r. 58, 917), nach GODLEWSKI und LASKOWSKI (A. a. l. 49), und nach SABLON (C. r. 119, 610), beim Keimen vieler ölhaltiger Samen, der Maiskörner, u. s. f., stattfindet, erklären MÜNTZ (A. ch. 1871, 481), LOEW (B. 23, 865), MAZÉ (C. r. 130, 424; Chz. 26, 164), und MAQUENNE (C. r. 127, 625) durch primären Zerfall der Neutralfette in Glycerin und Fettsäuren, und durch gleichzeitige partielle Reduction bezw. Oxydation dieser Spaltungsproducte, wobei aus dem Glycerin Zuckerarten hervorgehen (bis 4 Proc. des Samen- und 7 Proc. des Oel-Gewichtes), aus den Fettsäuren aber Pflanzensäuren; MAZÉ nimmt hierbei eine Mitwirkung von Enzymen an, jedoch auf Grund von Versuchen, die nach FÜRTH arge Irrthümer einschliessen (C. 1903b. 1338). Umgekehrt lässt sich die Umwandlung von Kohlenhydraten in Fette, z. B. beim Reifen oder Nachreifen von Oliven (CHATIN und GERBER, C. r. 125, 658; HARTWICH und UHLMANN, A. ph. 240. 471; SANI, C. 1900, 773), Cocosnüssen (HUNGER, Bot. 19, 374). sowie den Samen von Lupinen, Raps, Senf, Ricinus, Mandeln. Pfirsichen und Pfingstrosen (ANDRÉ, C. r. 132, 1058 und 1131: VALLÉE, C. r. 136, 114; GERBER, C. r. 125, 732), mittelst der Annahme deuten, dass das Glycerin durch Spaltung des Zuckermolecüles, und dass die verschiedenen Fettsäuren, z. B. die Stearinsäure und Oelsäure, bezw. die Palmitinsäure, durch Condensation je dreier Molecüle Hexosen, bezw. je zweier Molecüle Pentosen mit einem Hexosen-Molecüle, unter darauf folgender Reduction des durch Condensation entstandenen Complexes, und unter Wanderung von Sauerstoff, gebildet werden (FISCHER, N. Z. 33, 182).

Ueber die nähere Beschaffenheit des ersten Assimilationsproductes sind jedoch auch jene Forscher noch verschiedener Ansicht, die voraussetzen, dass es überhaupt ein einziges primäres Assimilationsproduct gebe, — was vielfach, z. B. von BRUNNER und CHUARD (B. 19, 606), LEPLAY (Bl. Ass. 6, 74), u. A. und wohl mit Recht, bestritten wird —, und dass dieses Product stets ein Kohlenhydrat sei. SACHS (Bot.-Ztg. 1862, 44), sowie NAEGELI und CRAMER bezeichneten als solches die Stärke, die nach SCHIMPER (Bot.-Ztg. 1885, 47) von den sogen. Plastiden.

eiweissreichen, in das Plasma eingebetteten, aber nicht aus diesem hervorgehenden Gebilden abgeschieden wird, während EBERDT (C. 92, 320) sie unmittelbar vom Plasma secerniren lässt. Nach A. MEYER's „Untersuchungen über die Stärkekörner" (Jena 1895), deren Ergebnisse übrigens von ROTHERT (Bot. 15, 231) in vieler Beziehung bestritten, von SALTER (Jahrb. f. Bot. 32, 117) aber gebilligt werden, sind SCHIMPER's Plastiden identisch mit den Chloroplasten, die aus den farblosen Leukoplasten hervorgehen, und deren weisslicher bis gelblicher, zähflüssiger Inhalt, das „Stroma" (unter dem Einflusse von Enzymen?) abwechselnd bald Stärke bildet, bald solche wieder löst (s. unten). Bedenkt man jedoch, dass die Stärke, — falls man die analytischen Methoden, entgegen den Zweifeln von BROWN und MILLAR (S. 75, 308), als brauchbar ansehen darf —, eine sehr grosse Molecularformel hat,

$C_{18}H_{30}O_{15}$ nach O'SULLIVAN (S. 14, 141),
$C_{24}H_{40}O_{20}$ nach PFEIFFER und TOLLENS (Z. 31, 833),
$C_{36}H_{62}O_{31}$ nach NAEGELI und SACHSSE (C. 80, 732),
$C_{60}H_{100}O_{50}$ nach MUSCULUS und GRUBER (Bl. II, 30, 69),
$C_{120}H_{200}O_{100}$ nach BROWN und HERON (A. 199, 244),
$C_{162}H_{270}O_{135}$ nach RODEWALD (Z. Ph. 24, 213),
$C_{180}H_{300}O_{150}$ nach BROWN und MORRIS (A. 231, 125),
$C_{216}H_{360}O_{180}$ nach SYNIEWSKI (C. 1902b, 985),
$C_{360}H_{600}O_{300}$ nach FRIEDENTHAL (C. 99, 924),

und nach SABANEJEFF (Z. Ph. 9, 89), RODEWALD und KATTEIN (Z. Ph. 33, 589 und 604), BROWN und MILLAR (C. 1901, 161), sowie SAPOSCHNIKOFF (C. 1903, 1122) eine noch drei- bis zehnmal grössere, also z. B. die nach NASTUKOFF (B. 33, 2242) $C_{240}H_{400}O_{200}$ betragende der Cellulose weit übersteigende, so ist jedenfalls die primäre Bildung einer so complicirten Substanz wenig wahrscheinlich, und die Annahme liegt nahe, dass die Stärke nur der erste sichtbare Reservestoff sei, nicht aber das erste Assimilationsproduct. Dieses sehen SCHIMPER (Bot.-Ztg. 1885, 47), DEHÉRAIN, GRÜSS (Chz. 19, R. 71), u. A. als einen Zucker $C_6H_{12}O_6$, vorzugsweise als Traubenzucker, an, und glauben, dass der Zucker, ähnlich wie dies schon SACHS, sowie später PAGNOUL (C. r. 110, 471) und MEYER (Bot.-Ztg. 1885, 27) in einzelnen Fällen nachwiesen (z. B. an der Küchenzwiebel, am Porree, an Asclepias cornuti, und an den Rübenblättern) stets primär auftrete, und sich erst dann in Form von Stärke abscheide, wenn

seine Lösung eine gewisse, je nach den Umständen verschiedene, oft aber sehr hohe Concentration erreicht habe. Diese Anschauung setzt die Möglichkeit fortwährender, und unter den mannigfaltigsten Bedingungen erfolgender Uebergänge von Zuckerarten in Stärke und umgekehrt voraus, deren Annahme auch in der That zur Deutung vieler der wichtigsten Vorgänge pflanzlichen Lebens unentbehrlich ist. Die bekannten Wanderungen der Stärke aus den Blättern, entlang den Leitscheiden der Nerven in Stamm oder Wurzeln, sowie ähnliche Erscheinungen, die sich häufig auch quantitativ genau verfolgen lassen, sind z. B. nach SACHS (C. 83, 945), SCHIMPER (a. a. O.), u. A., nur erklärbar, falls die Stärke in eine lösliche diffusionsfähige Zuckerart übergehen, und aus dieser auch wieder zurückgebildet werden kann. Solche Umformungen sollen nach BÖHM (C. 93, 362), sowie nach WORTMANN (Bot.-Ztg. 48, 58; C. 90b, 821 und 92, 633), unter dem unmittelbaren Einflusse des Protoplasmas erfolgen, und zwar angeblich selbst bei völliger Abwesenheit diastatischer Enzyme; auch nach DEHÉRAIN verflüssigt das Protoplasma die Stärke zu löslichem Zucker, dessen Anhäufung in der Nähe des Plasmas diese Reaction bald verzögert und zum Stillstande bringt, während seine Aufspeicherung an entfernterer Stelle das Plasma veranlasst. ihn in Stärke zurückzuverwandeln, — wobei angeblich die gleichzeitige Gegenwart colloidaler Substanzen, z. B. der Pektinstoffe. von besonderem Einflusse ist (BRASSE, A. a. 12, 305). Hingegen schreiben BROWN und MORRIS (S. 53, 604) dem Protoplasma nur im Anfangsstadium der Umwandlung eine geringe Einwirkung zu, und JENTYS (C. 93b, 890) hält selbst diese für fraglich; das active Agens für die Lösung und Translocation der Stärke soll vielmehr stets eines jener allverbreiteten diastatischen Enzyme sein, die in Blättern, Blüthen, Geweben, Säften, und Früchten der verschiedensten Pflanzen bereits seit Langem von zahlreichen Forschern nachgewiesen wurden, z. B. von BUIGNET (C. r. 51, 894), BÉCHAMP (C. r. 59, 469; Bl. III, 9, 45), GORUP-BESANEZ (B. 7. 1478; 8, 1510), KOSMANN (Bl. II, 27, 251), STINGL und MORAWSKI (M. 7, 183), REINITZER (H. 14, 452), KRAUCH (L. V. 23, 77), HILGER (C. 93b, 695), WOOD und WILCOX (C. 93b, 214), BRASSE (C. r. 99, 878; 100, 454), GRÜSS (Bot. 13, 2), u. s. f. Lufttrockene Blätter enthalten z. B. nach BROWN und MORRIS (S. 53, 604; Chz. 17, 654) fast stets viel mehr Diastase, als zur Hydrolyse ihres gesammten Stärkegehaltes nothwendig ist, und die Ursache der in dieser Hinsicht zuweilen abweichenden, ja ganz wider-

sprechenden Beobachtungen, dürfte darin liegen, dass die diastatischen Enzyme häufig in Wasser unlöslich, also nicht ohne Weiteres extrahirbar sind (JENTYS, a. a. O.), und dass sie zuweilen keine Wanderungsfähigkeit besitzen, also nur unmittelbar am Orte ihrer Wirksamkeit nachgewiesen werden können (KRABBE, C. 90b, 395), — während allerdings in vielen anderen Fällen, z. B. beim Blutungssafte der Birke, eine Bewegung der Diastasen im pflanzlichen Gewebe zweifellos feststeht (GRÜSS, Bot. 13, 2; L. J. 25, 385), und auch ein Diffusions-Vermögen, z. B. gegenüber Gelatine-Gallerte, sicher vorhanden ist (BROWN und MORRIS, a. a. O.). Menge und Kraft der Diastasen variiren auch, nach BROWN und MORRIS, bedeutend, und pflegen meist dann am grössten zu sein, wenn nur relativ wenig Stärke vorhanden ist; Blatt-Diastase, die nach A. MEYER im Stroma der Chloroplasten weit höherer Concentration fähig ist, als in irgend welchen künstlich hergestellten Lösungen, und daher auch die dichtesten Arten intacter Stärkekörner anzugreifen vermag, hydrolysirt die Stärke in vielen Fällen nicht zu Traubenzucker, sondern zu Maltose, die z. B. aus den Blättern von Tropaeolum majus in Substanz abgeschieden werden kann, und direct als Athmungsmaterial verbraucht wird. Da übrigens die Diastase stets genau dem vorhandenen Bedürfnisse gemäss secernirt, oder nach GREEN (Chz. 21, R. 158) aus Zymogenen umgebildet wird (vielleicht unter dem Einflusse gewisser Lichtstrahlen), und da die Verzuckerung der Stärke genau ihrer Menge entsprechend erfolgt (PRUNET, C. r. 115, 751; GRÜSS, a. a. O.; PFEFFER, C. 96, 115), so führt auch die Annahme einer Hydrolyse durch diastatische Enzyme schliesslich doch wieder zur Anerkennung einer mindestens regulatorischen Wirkung oder Mitwirkung des Protoplasmas zurück; ohne eine solche wäre insbesondere auch die Abscheidung des in den Säften gelösten Zuckers als Stärke kaum erklärbar, um so mehr, als dieser Vorgang den Aufwand einer erheblichen Energie- bezw. Wärme-Menge erfordert, nämlich derselben, die bei der Hydrolyse der Stärke zu Glykose frei wird, d. i. 3,8 Cal. für 1 Mol. (BONNIER, C. r. 102, 448).

Weder für Stärke, noch für einen Zucker $C_6H_{12}O_6$, wollen BUIGNET (A. ch. III, 61, 233), BÖHM (C. 83, 317), BROWN und MORRIS (S. 63, 604), sowie KASTLE und CLARK (Am. 30, 422), das erste Assimilationsproduct bezw. den ersten Reservestoff angesehen wissen; sie sind vielmehr der Meinung, dass als primäre Substanz Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ entstehe, der erst, wenn seine

Lösung eine bestimmte, den jeweiligen Bedarf übersteigende Concentration erreicht habe, theilweise in Form von Stärke abgeschieden werde, und zwar nach BACH (C. 98 b, 42) durch Vermittelung eines Enzymes. Später sollen dann die Stärke sowie der Rohrzucker hydrolysirt, und die Maltose nebst der Glykose in erster Linie zu Zwecken der Athmung und Gewebeneubildung verbraucht werden, so dass die Fruktose zeitweilig vorherrschen könne; auch wandern die gelösten Zucker in andere pflanzliche Organe, und werden dort zu Stärke zurückgebildet (s. unten).

Den Theorien, die Glykose oder Rohrzucker primär entstehen, und die Stärke durch Umbildung eingewanderter Monosaccharide zur Abscheidung gelangen lassen, erwächst indessen eine gewisse Schwierigkeit in der Thatsache, dass jene Zucker zwar die Cellulosemembran der Zellen zu passiren vermögen, deren Hautschicht (das sogen. Hyaloplasma) aber nach DETMER nicht, nach PFEFFER und SCHULZE (L. V. 56, 293) wenigstens nicht allein, sondern nur unter Mitwirkung anderer Substanzen, so dass eine directe und unmittelbare Ueberführung von Zelle zu Zelle auf rein osmotischem Wege nicht ohne Weiteres stattfinden kann; man muss daher entweder ein intermediäres Product annehmen, etwa eine Art löslicher Stärke, wie sie nach DUFOUR angeblich durch gewisse Enzyme gebildet werden soll (Bot. Jahresber. 1886, 28), oder voraussetzen, dass die Zuckerarten nicht in freiem Zustande wandern, sondern in Gestalt leichter translocirbarer Verbindungen. Als solche haben bereits ROCHLEDER, SACHS, BUIGNET (A. ch. III, 61, 233), BRUNNER und CHUARD (B. 19, 606), und andere Forscher, die Glykoside angesehen, insbesondere die der Gerbsäuren. KRAUS (C. 89, 435), WESTERMEYER (C. 87, 587), und REINITZER (Bot. 7, 187) konnten allerdings den, in belichteten Blättern entstehenden Gerbstoffen, keine einheitliche Rolle, ja überhaupt keinen nachweisbaren Zusammenhang mit den Kohlenhydraten zusprechen; nach MOELLER (Bot. 7, 187), MÜLLER (Bot. C. 9, 267), und HÄMMERLE (Bot. 19, 138) sind aber Gerbstoffe und Kohlenhydrate stets zugleich in den assimilirenden Zellen und den Ableitungsgeweben nachweisbar, und Gerbstoffe treten in erhöhter Menge vorübergehend stets da auf, wo viele Stärke umzusetzen, abzulagern, und zu transportiren ist, z. B. in reifenden Zuckerrohrstengeln (SZYMANSKI, D. Z. 21, 1346), in reifenden Rhizomen (MEYER, Bot. 13, 184), in Früchten zur Zeit der Reife (GERBER, C. r. 124, 1106), in Blättern während der Periode des herbstlichen Stoffwechsels (OVERTON, Chz. 23, R.

102), u. s. f., so dass die Annahme, die Kohlenhydrate wanderten als Gerbstoff-Verbindungen, nicht ohne Weiteres abzuweisen ist. Nach Büsgen (C. 90, 397; 94, 283) können Gerbstoffe sogar aus Glykose entstehen, denn Blätter, die man fünf bis sechs Tage im Dunkeln auf einer zehnprocentigen Traubenzuckerlösung verweilen lässt, nehmen an Gerbsäuregehalt bedeutend zu; nach Waage (C. 90b, 1017), der diese Erscheinung ebenfalls beobachtete, bilden die Blätter zunächst, und zwar nur im Zellsafte, an Stellen erhöhter Lebensthätigkeit, aus dem Traubenzucker unter Wasserabspaltung Phloroglucin, das dann weiterhin, unter Aufnahme von Kohlensäure, Carbonsäuren liefert, die durch neuerliche Deshydratation in Gerbsäuren übergehen. Beziehungen zwischen Glykose, Phloroglucin, Gerbstoffen, und den Cyclosen haben übrigens schon Hazura und Benedikt (M. 6, 702), sowie später Dehérain und Crato (Bot. 10, 250) angenommen, ja letztere Forscher sind sogar geneigt, die Cyclosen, und hauptsächlich den Inosit, als primäre Producte zu betrachten, und aus ihnen einerseits, durch Sprengung des Ringes, die Zucker $C_6H_{12}O_6$, und andererseits, durch weitere Condensationen, die Gerbstoffe, Harze, und aromatischen Substanzen hervorgehen zu lassen; nach Fahrion (Z. ang. 1903, 677) dienen bei den diese Processe begleitenden Oxydationen und Reductionen die einmal vorhandenen Gerbsäuren geradezu als Magazine für die Ablagerung und Entnahme von Sauerstoff, die unter Bildung von Superoxyden durch Oxydasen, bezw. unter Spaltung lockerer Verbindungen durch die Superoxydasen verlaufen soll. Es muss jedoch erwähnt werden, dass in zahlreichen Fällen der Anhäufung von Gerbstoffen keineswegs eine entsprechende Verminderung der Kohlenhydrate parallel geht, so z. B. enthält die Trockensubstanz reifer Galläpfel auf je einen Theil Gerbsäure doppelt so viel Zucker, als jene unreifer (Koch, A. ph. 233, 48); die Gerbsäuren haben eben, ausser der hier betonten, noch zahlreiche andere Functionen zu erfüllen, die zum Theil in völlig anderer Richtung liegen, sie dienen z. B. nicht selten als Schutzmittel gegen Insectenfrass (Vöchting, Chz. 20, 1022).

Ueber die Rolle, die andere Glykoside als jene der Gerbsäure für die Wanderung der Zuckerarten spielen sollen, ist bisher nur wenig Bestimmtes bekannt; nach Weevers (Jahrb. f. Bot. 39, 229) haben manche von ihnen, z. B. das Salicin, die Aufgabe, die während des Tages neu gebildete Glykose in Form eines schwieriger diosmosirenden Reservestoffes abzulagern, während Nachts Spaltung eintritt, der Zucker translocirt wird,

der Paarling aber zurückbleibt, um bei neu beginnender Belichtung auch wieder neuen Traubenzucker zu binden, u. s. f.

Mag man aber nun Stärke, Traubenzucker, oder Rohrzucker als ersten sichtbaren Reservestoff betrachten, so erhebt sich sofort in stets gleicher Weise die weitere Frage, wie man sich denn die Synthese dieser Körper aus Kohlensäure und Wasser des Näheren vorzustellen habe. BAEYER (B. 3, 63) nahm an. die Kohlensäure werde zunächst in Sauerstoff und Kohlenoxyd gespalten, der Sauerstoff entweiche frei, das Kohlenoxyd aber erfahre anfänglich Bindung an das Chlorophyll (ähnlich wie der Sauerstoff im Blute an das Hämoglobin), sodann wieder Abspaltung, und schliesslich weitere Reduction: dieselbe Ansicht, die auch mit der bereits oben erwähnten von TIMIRJASEFF und KRAUS verwandt ist, vertraten WURTZ (B. 5, 534) sowie REINKE (B. 14, 2144), der auf ihre Uebereinstimmung mit den Gesetzen des Gasaustausches aufmerksam machte, d. i. auf die Ausscheidung je eines Molecüles Sauerstoff für jedes Molecül zersetzter Kohlensäure. Zu analogen Schlüssen wurde ferner ERLENMEYER geführt (B. 10, 634), ausgehend von der Zersetzung der Milchsäure, bezw. Glykolsäure, zu Ameisensäure und Aethylaldehyd, bezw. Formaldehyd; denn in analoger Weise muss der Zerfall des ersten Gliedes dieser Reihe von Säuren, d. i. des Kohlensäurehydrates H_2CO_3, Ameisensäure und Hydroperoxyd ergeben. Ein Kohlensäurehydrat. dessen Beziehungen zu den 6 bis 9 Mol. Wasser enthaltenden von VILLARD (C. r. 119, 368; A. ch. VII, 2, 289), FORCRAND (C. r. 135, 959), sowie HEMPEL und SEIDEL (B. 31, 2997) dahinstehen. stellte WROBLEWSKI unter Druck dar (P. II, 17, 103), und nach BALLO findet es sich auch in Kohlensäure-haltigen Wässern (B. 15, 3003; 17, 673), was zwar LIEBEN (M. 16, 211) und WALKER (Chz. 27, 101) bezweifeln, KIPPENBERGER jedoch bestätigt (Chz. 19, 1269); dafür, dass es auch in Pflanzensäften vorhanden ist, sprechen nach DEHÉRAIN und MAQUENNE (A. a. 12, 526) und nach KREUSLER (A. a. 14, 89) die Thatsachen, dass die Blätter desto mehr Kohlensäure absorbiren, je höher ihr Wassergehalt und je lebhafter ihre Wassercirculation ist, und dass sie häufig weit mehr Kohlensäure enthalten, als dem Lösungsvermögen des in ihnen gegenwärtigen Wassers entspricht; allerdings darf hiergegen die grosse Leichtigkeit nicht übersehen werden, mit der nach PRATESI (G. 22, 493) gerade die Kohlensäure übersättigte Lösungen bildet.

Hydroperoxyd glaubten in vereinzelten Fällen bereits

SCHÖNBEIN, GRIESSMAYER (B. 9, 835), und CLERMONT (C. r. 80, 1591) im Pflanzenreiche nachgewiesen zu haben, die Behauptung seiner allgemeinen Verbreitung in Blüthen, Blumen- und Laubblättern, Samen, Secreten, und Zellsäften stellte jedoch erst WURSTER auf (B. 20, 1039, 2936, 2939; 21, 923, 1526; 22, 1908). Die von ihm benutzten Kennzeichen, Bläuung von Tetramethylen-p-Phenylendiamin, und Reduction von Silberlösung, sind jedoch unzureichend, da die erstere ebenso schon von Spuren Chinon-artiger Körper, und die letztere von lebendem Eiweisse hervorgerufen wird (BOKORNY, B. 21, 1100 und 1848; LOEW, Chz. 12, 970 und B. 22, R. 146); andere zuverlässige Reagentien sind aber bisher auch nicht bekannt (BACH, C. r. 119, 286), und die von BACH (C. r. 119, 1218) und ILOSVAY (B. 28, 1030) als solche empfohlenen oxalsäure-haltigen Lösungen der Chromate von Anilin oder Dimethylanilin haben sich nicht als genügend empfindlich und charakteristisch bewährt (CHO, C. 96, 114), so dass mindestens bisher jeder Nachweis dafür fehlt, dass Hydroperoxyd, und sei es auch nur vorübergehend oder in Spuren, im Pflanzenreiche vorkomme. BERTHELOT, der schon früher zum nämlichen Schlusse gelangte, erklärte die Schwierigkeit der Auffindung des Hydroperoxydes durch die grosse Unbeständigkeit dieses Körpers, bei dessen Zerfalle der locker gebundene Sauerstoff als Ozon auftrete, und daher den Zellinhalt häufig lebhaft ozonisirend erscheinen lasse; auch SCHÖNBEIN, TRAUBE, HOPPE-SEYLER, und REINKE (Bot.-Ztg. 1883, 65) glaubten Ozon in Pflanzensäften beobachtet zu haben, desgleichen WURSTER (B. 19, 3198 und 3213), der dessen Function auch mit Hinweis auf TYNDALL's Entdeckung, dass Ozon unter verschiedenen Umständen 30- bis 139mal mehr Lichtstrahlen zu absorbiren vermöge als gewöhnlicher Sauerstoff, zu erklären versuchte. Neuere Forschungen, namentlich von PFEFFER (Bot. 7, 82), haben aber gezeigt, dass auch Ozon in Pflanzensäften nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann; wird also Hydroperoxyd überhaupt gebildet, oder, wie BACH (C. r. 124, 951) behauptete, CLOVER (Am. 29, 463) aber nicht bestätigen konnte, aus höheren Hyperoxyden (wie H_2O_4) auch nur vorübergehend abgespalten, so muss es jedenfalls sofort wieder verbraucht oder zerstört werden.

Diese Folgerung ergiebt sich auch ohne Weiteres aus der Thatsache, dass Hydroperoxyd ausnahmslos ein heftiges Gift für alles Protoplasma ist, und daher bereits in äusserst geringen Mengen das Leben der pflanzlichen Zellen schädigt, ja vernichtet

(Loew, a. a. O.). Die Verhinderung jeglicher Ansammlung von Hydroperoxyd, das allenfalls bei energischer Oxydation innerhalb der Zelle, oder bei Autoxydation labiler organischer Verbindungen entstehen sollte, ist daher nach Loew (Chz. 24, R. 149; B. 35, 2487; C. 1903, 887) eine unter allen Verhältnissen unabweisbare Nothwendigkeit, und diesem Zwecke dient nach ihm ein im Thier- und Pflanzenreiche in löslicher und unlöslicher Modification allgemein verbreitetes Enzym, die Katalase, die noch bei Verdünnung von 1 : 50000 Hydroperoxyd sehr energisch zersetzt, woraus man wohl schliessen darf, dass von den beiden oben erwähnten Möglichkeiten die erste, Verbrauch des Hydroperoxydes zu physiologischen Leistungen, kaum in Frage kommt. Besonders reich an Katalase sind nach Loew u. a. viele Pilze, so z. B. entwickelt Penicillium glaucum in einer 0,5 g Trockensubstanz entsprechenden Menge aus Hydroperoxydlösung binnen 41 Minuten über 800 ccm Sauerstoff; diese auch von Bach und Chodat (B. 36, 1757) beobachtete Thatsache klärt nach Loew eine Wahrnehmung der beiden vorgenannten Forscher auf, die einige Mucorineen noch auf 1 Proc. Hydroperoxyd enthaltenden Nährböden ungestört gedeihen sahen, und hieraus zu Unrecht schlossen, Hydroperoxyd besitze ihnen gegenüber keine Giftnatur (B. 35, 1375). Extrahirbar ist aber Katalase, auch wo sie in grösseren Mengen vorhanden ist, meist nur sehr unvollkommen und schwierig; dies bestätigte Kobert auch hinsichtlich der thierischen Zellen, in denen Katalase (nicht selten relativ reichlich) einen fast niemals fehlenden Bestandtheil bildet (C. 1903 b, 1250), wie sie denn nach Loew (Pf. 100, 332) auch im Blute aller höheren Thiere ausnahmslos auftritt, und mit dem von anderen Forschern Hämase genannten Enzyme identisch ist.

Während Loew die Katalase als specifisch Superoxyd-zerstörende Substanz betrachtet, — die von anderer Seite vorgeschlagene Bezeichnung „Superoxydase“ lehnt er als unzweckmässig und unzutreffend ab —, behauptete Pozzi-Escot, sie gehöre zu den reducirenden Enzymen (Bl. III, 27, 380; C. r. 134, 497; Chz. 26, 232), jedoch nicht zu den „Hydrogenasen“, die, wie das zuerst (1888) von Rey-Pailhade aus Hefe, sowie aus Leber, Nieren, und Muskeln verschiedener Thiere gewonnene „Philothion“, freien und gebundenen Schwefel, und unter Umständen auch gebundenes Selen und gebundenen Phosphor, in ihre Wasserstoff-Verbindungen überzuführen vermögen (Rey-Pailhade, C. 88, 1085 und 94, 472; Chz. 25, R. 54; Bl. Ass.

21, 655; BACH und CHODAT, B. 36, 1761; Bioch. 1, 459; POZZI-ESCOT, Am. 29, 517; Bl. Ass. 20, 120), sondern zu den milder wirkenden „Reductasen“. Diese sollen weit verbreitet sein, sowohl in thierischen Organen und Secreten (RAUDNITZ, Biol. 40, 91; LOEW, Biol. 43, 256; GÉRARD und ABELOUS, C. r. 129, 1023 und 130, 420; WENDER, C. 1903, 592), als auch in den Säften der verschiedensten Theile höherer und niederer Pflanzen (RAY-PAILHADE, C. r. 121, 1162 und Chz. 26, 780; POZZI-ESCOT, Bl. III, 27, 557 und 692; Bl. Ass. 20, 116; TAKAHASHI, Chz. 26, R. 177; ASO und POZZI-ESCOT, C. 1903, 243); zu ihren Functionen gehört es angeblich, die empfindlichen Gruppen des Protoplasmas vor zu weitgehender Oxydation zu schützen, und die Oxydasen, die, zwecks Verbrennung widerstandsfähiger Producte, unter Aufnahme molecularen Sauerstoffes Peroxyde bilden, sowie die sie activirenden verschiedenen Peroxydasen entweder zu zerstören oder zu neutralisiren (BACH und CHODAT, B. 35, 1275 und 2406; 36, 600 und 606; POZZI-ESCOT, Bl. III, 27, 346; C. 1902b, 540). Indessen herrscht in allen diesen Richtungen noch ausserordentliche Ungewissheit, da einige Forscher, wie RÖSING (Dissert. 1891) oder ABELOUS und RIBAUT (C. r. 137, 95 und 268), die Existenz der Hydrogenasen und speciell des Philothions ganz in Abrede stellen, — wogegen REY-PAILHADE (Bl. Ass. 21, 655) und POZZI-ESCOT (C. r. 137, 495; Bl. Ass. 21, 278 und 615) allerdings Einspruch erheben —, andere, wie VANDEVELDE und LEBOUCQ (Bl. B. 17, 341), zwar anerkennen, dass es Reductasen giebt, die Natur der Katalase aber, unter Ablehnung der Anschauungen von POZZI-ESCOT, vollständig im Sinne LOEW's beurtheilen, und da endlich auch im Uebrigen die vorliegenden Beobachtungen, und noch mehr die aus ihnen gezogenen Schlüsse sich häufig arg widersprechen.

Nach BACH und CHODAT (Bioch. 1, 417) sind nämlich die „Oxydasen“, über deren Vorkommen schon oben (u. a. im Absatze über die Oxydationsgährung des Traubenzuckers) mehrfach berichtet wurde, niemals einheitlicher Natur, sondern bestehen, wie sich die Urheber der höchst unklaren, zu Verwirrungen aller Art Anlass gebenden Nomenclatur auf diesem Gebiete ausdrücken, aus Gemengen von „Oxygenasen“ und „Peroxydasen“; nur die ersteren nehmen molecularen Sauerstoff auf und übertragen ihn, gemäss der Gleichung $M + O + H_2O = MO + H_2O_2$, unter Peroxydbildung; die letzteren hingegen verstärken bloss die Wirkung der Oxygenasen, nach SENTER (Z. Ph. 44, 314) vermuthlich

dadurch, dass sie das gebildete Hydroperoxyd entweder auf oxydirbare Stoffe übertragen, oder es zerstören, so dass dann die Reaction seitens der Oxygenasen weitergehen kann. CZAPEK (Bot. 20, 464; 21, 229) hält es aber auch nicht für ausgeschlossen, dass die Oxygenasen durch gewisse specifische, den Antitoxinen der Immunsera analoge Antifermente (Anti-Oxydasen) gebunden werden, und in diesem Sinne ist wohl auch die Ansicht von GRÜSS (Bot. 21, 356) zu verstehen, der gemäss die Peroxydasen als Antikörper der Oxydasen, demnach als anti-oxydasisch wirkende Enzyme aufzufassen sind. Von den Oxydasen lassen sie sich durch ihr grösseres Oxydationsvermögen, durch ihre geringere Resistenz gegen höhere Temperatur (Tödtung schon bei etwa 60°), sowie durch ihre hohe Widerstandskraft gegen Aceton trennen, doch bleibt die Individualität der so abgeschiedenen Peroxydasen immer noch fragwürdig, besonders da zwei ihnen zugeschriebene Haupteigenschaften, die Abspaltung von Sauerstoff aus Hydroperoxyd und die Bläuung von Guajak-Tinctur in Gegenwart von Hydroperoxyd, nicht stets der nämlichen Substanz anzugehören brauchen (s. oben bei Diastase); manche Peroxydasen (und auch Oxydasen) zeigen diese Bläuung, z. B. die der Kartoffel, andere aber nicht, z. B. die der Hefe, rufen jedoch Färbungen mit sonstigen Farbstoffen hervor, z. B. mit Ursol d (GRÜSS, a. a. O.).

Unter diesen Umständen vermag man die Frage, wie sich Katalase und Oxydase oder Peroxydase gegenseitig beeinflussen, und wie das Gleichgewicht zwischen reducirenden und oxydirenden Wirkungen erhalten wird, zur Zeit nicht ausreichend zu beantworten, um so mehr, als auch die analytischen Methoden in vielen Fällen im Stiche lassen (HUNGER, Chz. 26, R. 300). Dass es, wie schon POZZI-ESCOT (Bl. Ass. 21, 615), und später ABÉLOUS und ALOY (C. r. 136, 1573; 137, 885) behaupteten, Enzyme geben soll, die gleichzeitig oxydirend und reducirend wirken, indem sie Sauerstoff-haltige Verbindungen dissociiren, und den frei gemachten Sauerstoff auf andere oxydirbare Stoffe übertragen, scheint zwar ungenügend bewiesen, sicher ist es aber, dass Katalase und Oxygenasen oder Peroxydasen neben einander vorkommen und auch gleichzeitig fungiren können; auf die Oxygenasen, die BACH und CHODAT (B. 35, 2465; 37, 36) als substituirte Hydroperoxyde ansehen, wirkt Katalase nach den nämlichen Forschern nicht ein (B. 36, 1757); Hydroperoxyd selbst soll sie zwar auch in Gegenwart von Peroxydasen zersetzen, aber nur in so weit, als es nicht schon letztere für Oxydationszwecke in Anspruch nehmen, so dass

also eine mit Schädigung verbundene Gegenwirkung zwischen Katalase und Peroxydase nicht bestimmt nachweisbar bleibt. KASTLE und LOEWENHART bezweifeln daher überhaupt LOEW's Anschauung von der Hydroperoxyd-Zersetzung als physiologischer Function der Katalase, und schreiben jene eher dem Bestreben zu, ein Holoxyd-Derivat unbeständiger Natur zu bilden, das sich unter Entwickelung molecularen Sauerstoffes zersetzen kann (Am. 29, 563). Nach ASO (Chz. 27, R. 227) sowie VANDEVELDE (a. a. O.) ist es indessen fraglos, dass auch in diesem Punkte LOEW's Anschauungen die richtigen, die von BACH und CHODAT sowie KASTLE und LOEWENHART aber ganz unhaltbar sind; namentlich kommt weder den Oxydasen noch den Peroxydasen irgendwie die Natur eines Peroxydes zu, und es erscheint daher ganz selbstverständlich, dass sie, wie die genannten Forscher feststellten, durch die Katalase nicht zersetzt werden.

Ameisensäure ist in grösserem Maassstabe nur selten im Pflanzenreiche aufgefunden worden, z. B. von ASCHOFF (A. ch. II, 40, 274) in den Nadeln von Pinus abies, von DÖBEREINER (Schweigger's Journ. 63, 368) in einigen Crassulaceen, von GORUP-BESANEZ (A. 72, 267) in den Brennnesseln, den Tamarinden- und Sapindus-Früchten, von FRANKHAUSEN (D. 266, 603) in keimenden Kartoffeln und Gerstenkörnern, von THOMAS (C. r. 135, 1015) in Malzkeimlingen, und von KHOUDABACHIAN (C. 93, 183) in Weintrauben und Rosinen; kleine Mengen sind jedoch nach REINKE (B. 14, 2144), BERGMANN (C. 83, 184), und MAQUENNE (A. a. 12, 113), im Protoplasma höherer und auch niederer Pflanzen, ganz allgemein verbreitet, und bedingen nach HARTLEY (N. 62, 280) häufig sogar gewisse Absorptionsstreifen im Spectrum der Zellsäfte(?). Den Versuchen LIEBEN's (M. 19, 333) zufolge sind indessen alle älteren Angaben mit Vorsicht aufzunehmen, da die Ameisensäure nicht selten erst nachträglich, in Folge Einwirkung saurer Lösungen auf Kohlenhydrate, entsteht; bei seinen eigenen Versuchen vermochte er im Wiesengrase und in verschiedenen Laubblättern nur Essigsäure, etwas Propionsäure(?), sowie etwas Methylalkohol und dessen Ester nachzuweisen, dagegen weder Ameisensäure noch Alkohol. In vielen höheren Pflanzen fand auch BERTHELOT (Chz. 23, 516) kleine Mengen der genannten und ihnen verwandter Producte auf, und hält einen Zusammenhang zwischen dem Methylalkohol und der Ameisensäure nicht für ausgeschlossen.

Nach BAEYER's Theorie, die durch die Gleichung $CO_2 + H_2O = H.COH + O_2$ versinnlicht wird, ist als erstes Reductions-

product der Kohlensäure nicht die Ameisensäure selbst zu betrachten, sondern ihr Aldehyd, der Formaldehyd. Schon BERTHELOT machte 1860 darauf aufmerksam, dass dessen Condensation gemäss der Formel $6(CH_2O) = C_6H_{12}O_6$ unmittelbar zu Körpern der Traubenzuckergruppe führe, zeigte später, dass die thermischen Daten die Reaction $6(CO + H_2) = 6(CH_2O) = C_6H_{12}O_6$ als möglich erscheinen lassen, und stellte die Vermuthung auf, die Pflanzen könnten aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnisse $(CO + H_2)$ Kohlenstoff assimiliren, vielleicht unter Mitwirkung dunkler elektrischer Entladungen. BERTHELOT's Angaben, besonders in thermischer Beziehung, bestätigte DELÉPINE (C. r. 123, 120; 124, 816), und betonte, dass auch die Reaction $C + H_2O + O = CH_2O$ Wärme entwickele, nämlich +25,4 Cal. für das gasförmige Product, zu denen noch 15 Cal. kommen, wenn sich der Formaldehyd in Wasser löst, was vermuthlich unter Bildung von Methylenglykol $CH_2(OH)_2$, geschieht (PINNER, B. 31, 1929); dass dunkle elektrische Entladungen verschiedene Condensationen, darunter auch die von $CO + H_2$ zu CH_2O, begünstigen, zeigten LOSANITSCH und JOVITSCHITSCH (B. 30, 135), deren Befunde nach HEMPTINNE (C. 97b, 1045) allerdings mit einiger Vorsicht aufzunehmen sind; an einem Nachweise, dass solche Entladungen im Pflanzenleben eine Rolle spielen, fehlt es aber bisher gänzlich, während das blosse Gemisch $CO + H_2$ durch die Versuche von STUTZER (B. 9, 1570) und JUST (C. 82, 642) als für die Assimilation durchaus untauglich erwiesen ist; welche Bewandtniss es mit der von BOTTOMLEY (Chz. 27, 686) behaupteten Assimilation des Kohlenoxydes selbst hat, bedarf noch weiterer Untersuchung.

Bezüglich der eigentlichen Entstehung des Formaldehydes aus der Kohlensäure sind übrigens nicht alle Forscher der einfachen Erklärung BAEYER's beigetreten. Einige setzen Reduction primär gebildeter Ameisensäure voraus, die z. B. PHIPSON (N. 50, 37) nach der Gleichung $CO_2 + H_2O_2 = O_2 + H.COOH$ entstanden denkt, und MAUMENÉ aus der Kohlensäure unter dem Einflusse der gleichzeitigen Wasserzersetzung hervorgehen lässt (offenbar nach Analogie einer Angabe von ROYER, Z. ch. 1870, 318, der Ameisensäure erhielt, als er in Wasser während der Elektrolyse Kohlensäure einführte), während sie LEPLAY aus dem hypothetischen Hydrate $CH(OH)_3$ ableitet, das gemäss der Gleichung $CH(OH)_3 = H_2O + H.COOH$ zerfallen soll. DEHÉRAIN nimmt (vielleicht einer Behauptung BRODIE's, A. 174, 284,

gemäss) an, die Kohlensäure ergebe zunächst Kohlenoxyd, — dessen Auftreten bei der Assimilation, allerdings nur in minimalen Mengen, BOUSSINGAULT (1861) und MERNET (C. r. 124, 621) thatsächlich beobachtet haben wollen —, und dieses vereinige sich mit Wasserstoff direct zu Formaldehyd, und zwar unter Vermittelung des Protoplasmas selbst, das dabei in ähnlicher Weise condensirend wirke, wie etwa das Palladium nach BACH (C. r. 126, 479) und JAHN (B. 22, 989). BACH behauptet, feuchte Kohlensäure gehe, namentlich in Gegenwart von Sensibilisatoren (z. B. Uranacetat), schon im diffusen Sonnenlichte theilweise in Formaldehyd über, hält aber im Wesentlichen folgende Reaction für wahrscheinlich: $3\,H_2CO_3 = H.COH + 2\,H_2CO_4 = H.COH + 2\,CO_2 + 2\,H_2O_2 = H.COH + 2\,CO_2 + 2\,H_2O + O$, die jedoch, abgesehen von ihrem hypothetischen Mittelgliede, der Ueberkohlensäure H_2CO_4, das nämliche Endresultat liefert wie BAEYER's Gleichung $CO_2 + H_2O = H.COH + O_2$ (C. r. 116, 1389 und 126, 479; B. 27, 340; C. 98b, 42). LOEW endlich (B. 23, 679), DEHÉRAIN und MAQUENNE (A. a. 12, 526), sowie BOKORNY (Chz. 27, 525) sehen im Formaldehyde kein Reductionsproduct der Kohlensäure selbst, sondern ein Spaltungsproduct des Kohlensäurehydrates: $H_2CO_3 = H.COH + O_2$, und zwar erfolgt nach LOEW die Spaltung dieser Verbindung durch Uebertragung eines specifischen Bewegungszustandes, der sich aus den Schwingungen des lebenden Protoplasmas und jenen des vom Chlorophyll absorbirten Lichtes zusammensetzt. Dass Formaldehyd durch das die Assimilation angeblich bewirkende Enzym auch ausserhalb des pflanzlichen Organismus gebildet werde, behauptet MACCHIATI (C. r. 135, 1128).

REINKE (B. 14, 2144; 15, 17) und MORI (C. 82, 556) glaubten das Vorhandensein von Formaldehyd in Pflanzensäften, und POLLACCI (C. 99b, 882; 1901b, 939) sowie MACCHIATI (C. r. 135, 1128) sein Vorkommen in Blättern und grünen Pflanzentheilen unmittelbar nachgewiesen zu haben, befanden sich hierbei aber jedenfalls im Irrthume; nach LIEBEN (M. 19, 133) lässt sich nämlich aus Baumblättern, Wiesengräsern, u. dgl. keine Spur Formaldehyd oder Acetaldehyd abscheiden, nach CURTIUS (Bot. 15, 201) rühren die Reductionserscheinungen nicht von Formaldehyd her, sondern von einem flüchtigen Aldehyd-Alkohol $C_7H_{11}O.COH$ oder $C_7H_9O.COH$, der das Derivat eines zum Theile hydrirten Benzolkernes zu sein scheint, und endlich ist nach LOEW (C. 89, 90) und BOKORNY (C. 90, 398; Bot. 6, 116; L. V. 36, 229; Chz.

27, 525) der Formaldehyd ein allgemeines Pflanzengift intensiver Art, das noch in Lösungen von 1:1000 zumeist tödtlich, und in solchen von 1:10000, ja von 1:20000 bis 1:50000 schädigend wirkt; daher vermag auch keine Pflanze Formaldehyd selbst zu assimiliren, wohl aber werden seine einfachen Derivate, z. B. das Methylal $CH_2(O.CH_3)_2$, oder die Natriumbisulfit-Verbindung, von entstärkten Algen und Spirogyren, bei Lichtzutritt und in Gegenwart von Kaliumphosphat reichlich aufgenommen, und rasch in Stärke umgesetzt (LOEW und BOKORNY, J. pr. II, 36, 272; L. V. 36, 229; BOKORNY, Bot. 6, 116 und 9, 103; L. J. 21, 445; Pf. 89, 454; BOUILHAC, C. r. 135, 1369; s. TREBOUX, Bot.-Ztg. 92, 49). Die nämlichen Verbindungen können unter gleichen Umständen auch dem Bacillus methylicus und einigen verwandten Bacillen als Nährstoff dienen (LOEW, C. 93, 47), und wie es scheint auch mehreren Schimmelpilzen; doch bleibt, nach V. MEYER, bei allen derartigen Versuchen immer noch der Einwand zulässig, schon die rein chemische Wirkung der stets schwach alkalischen Lösungen habe den Formaldehyd zu Zuckerarten condensirt, und erst diese seien resorbirt worden. Wenn also z. B. BOUILHAC und GIUSTIANI (C. r. 136, 1155) weissen Senf Spuren Formaldehyd assimiliren sahen, falls eine mit mineralischen Salzen versetzte Nährlösung angewandt wurde, so ist unter solchen Umständen eine vorherige Condensation sehr wahrscheinlich.

Jedenfalls kann aber der Formaldehyd, wenn er im Verlaufe des Assimilationsvorganges entsteht, nicht weiter als solcher erhalten bleiben, und noch weniger angehäuft werden. Nach FISCHER wird er vermuthlich sogleich in unschädliche, in ihrem Verhalten den oben erwähnten analoge Verbindungen übergeführt (N. Z. 33, 184); nach DELÉPINE (C. r. 123, 120) verwandelt er sich theils in Ameisensäure, theils in Methylalkohol; nach LOEW verbindet er sich, unter gleichzeitiger Oxydation, mit Ammoniak zu Asparaginsäure und zu deren Aldehyd, der sich weiterhin zu Eiweiss condensirt, das mit dem Asparagin in innigster physiologischer Beziehung steht (Chz. 20, 146; C. 97, 931); nach BACH tritt er mit Hydroxylamin (durch Reduction der Nitrate entstanden) zu Formaldoxim und Formamid zusammen, das sodann in Asparagin, und schliesslich mit Hülfe der Kohlenhydrate in Eiweiss übergeht (C. 98b, 366); nach HÉBERT lagert er sich an Blausäure an (ebenfalls durch Reduction von Nitraten entstanden), und bildet so stickstoffhaltige Substanzen (A. a. 24, 416); nach POSTERNAK paart er sich mit Phosphorsäure zu einer Oxymethylen-

Phosphorsäure $H_2C(OH).O.PO(OH)_2$ oder $O<\begin{matrix}CH_2—O.PO(OH)_2\\CH_2—O.PO(OH)_2\end{matrix}$, aus der er sich zu gelegener Zeit wieder abspalten und zu d-Glykose oder Inosit condensiren kann (Chz. 24, R. 139 und 27, 880; C. r. 137, 202), u. s. f. Nach LOEW (B. 22, 483), BACH (Chz. 21, 8), und BLUM (H. 29, 127) endlich vereinigt sich der Formaldehyd unmittelbar mit den Hydroxylgruppen des lebenden Eiweisses, und wird so nach STOHMANN (Biol. 31, 634; Z. 44, 1054) zunächst zu einem Bestandtheile des Protoplasma-Molecüles; dieses, so glaubt er, zerfalle dann weiterhin in Folge sog. „katalytischer“ Anstösse verschiedener Natur, und unter Freiwerden von Energie, und zwar in Eiweiss, Fette, Kohlenhydrate, u. s. f., und zugleich wieder in den ursprünglichen, zu weiteren neuen Anlagerungen geeigneten protoplasmatischen Kern, und vollziehe so diejenigen Functionen, die man unter dem Sammelnamen des Stoffwechsels zusammenzufassen pflegt. Nicht ausgeschlossen ist jedoch nach LOEW (a. a. O.), dass sich der Formaldehyd in statu nascendi zu Zuckerarten condensire; möglicherweise ist die Formose eines der Zwischenproducte (LOEW, J. pr. II, 33, 321), möglicherweise die i-Fruktose oder eine ähnliche Zuckerart (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 359; FISCHER, B. 23, 394); wahrscheinlich aber entstehen auch unmittelbar einzelne optisch-active Zucker, indem der geometrische Bau des assimilirenden Chlorophyllkornes bezw. Plasmamolecüles durch seine Asymmetrie hier in ähnlicher Weise bestimmend einwirkt, wie z. B. bei der Vergährung verschiedener Zucker durch die Hefenarten, oder bei ihrer Hydrolyse durch die Enzyme, so dass also das Vorhandensein eines asymmetrischen Systemes auch den weiteren Verlauf der Synthese in asymmetrischem Sinne beeinflusst, und jedes active Molecül ein neues ebensolches ins Leben ruft (FISCHER, N. Z. 23, 182; FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031; FISCHER, B. 27, 2985 und 3230). Die Condensation des Formaldehydes braucht jedoch nicht nothwendiger Weise sogleich zu höheren Zuckerarten zu führen, vielmehr wäre es auch denkbar, dass z. B. Glycerinaldehyd oder Glykolaldehyd als Vorstufen aufträten (FISCHER, B. 23, 2238; GRIMAUX und ARNAULD, C. r. 112, 774; PILOTY, B. 30, 3161); diese Hypothese soll es insbesondere, nach GRIMAUX, leicht begreiflich erscheinen lassen, dass die Pflanzen häufig und in grösseren Mengen Methyl-Derivate, dagegen nur sehr vereinzelt Aethyl-Verbindungen enthalten.

Eine von den bisher besprochenen Theorien vollständig

verschiedene Erklärung für die Bildung der Zuckerarten hat LIEBIG gegeben. Er nahm an, die Kohlensäure werde nur schrittweise reducirt, und eine Reihe höher oxydirter Stoffe stelle die Mittelglieder dieses Vorganges dar; als solche betrachtete er die Pflanzensäuren, deren Bindung an Aschenbestandtheilen die in zahlreichen Fällen von ihm erkannte wichtige Rolle der mineralischen Substanzen für das Pflanzenleben auch an dieser Stelle klar hervortreten liess.

Die unmittelbare Umwandlung von Säuren in Zuckerarten nachzuweisen, ist indessen bisher nicht mit Sicherheit geglückt, auch scheint eine solche weder mit dem directen und häufig sehr raschen Auftreten grosser Mengen Kohlenhydrate in den Chlorophyllkörnern leicht vereinbar, noch mit den weiter oben erwähnten Gesetzmässigkeiten des Gasaustausches; ferner ist zu bedenken, dass in allen Pflanzentheilen, denen keine besondere Energiequelle zur Leistung chemischer Arbeit zur Verfügung steht, eine Reduction nur partiell, bei gleichzeitiger partieller Oxydation möglich ist, weil sonst eine mit dem Gesetze von der Erhaltung der Energie unvereinbare Vermehrung der vorhandenen Energie stattfinden müsse.

Eine Bestätigung der LIEBIG'schen Lehre hat man von vielen Seiten in der Thatsache gesucht, dass in fast allen Früchten die freien Säuren anfangs an Menge zunehmen, hierauf ein Maximum erreichen, und sodann, während des Reifeprocesses, sich stetig vermindern, während im selben Maasse der Zuckergehalt wächst; doch wurde hierbei völlig ausser Acht gelassen, dass solche Erscheinungen auch auf ganz andere Weise erklärbar sind, z. B. durch Umbildung von Kohlenhydraten, Einwanderung von Zucker, Sättigung vorher freier Säuren, oder theilweise Verbrennung letzterer, auf die u. a. die starke und anhaltende Entwickelung von Kohlensäure beim Reifen vieler Früchte hinweist (SAINTPIERRE und MAGNIN, C. r. 86, 491; CAHOURS, C. r. 58, 495 und 1026; SACHSSE, C. 83, 121). Unter Vernachlässigung dieser Umstände erstrebte man die Aufstellung von Reihen, die vermöge stufenweiser Reduction von der Kohlensäure zum Zucker, zumeist zum Traubenzucker, führen sollten, und als erstes Glied in der Regel die Ameisensäure enthielten, die in der That durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Kohlensäure in alkalischer (nicht aber rein wässeriger) Lösung, oder auf die nascirenden Bicarbonate der Alkalien und alkalischen Erden (mit Ausnahme der Magnesia), in fast quantitativer Ausbeute, und zwar als

alleiniges Product gewonnen werden kann, wobei jedoch das Licht, — auch in der Form directen Sonnenlichtes —, gar keine Rolle spielt (BEKETOW, Chz. 19, 1098; BALLÓ, B. 17, 6; MALY, A. 135, 118; LIEBEN, M. 16, 211 und 18, 582). Versuche der oben erwähnten Art rühren z. B. von BRUNNER und BRANDENBURG (B. 9, 982), MERCADANTE (Mon. III, 6, 201), BALLÓ (B. 17, 6), und BRUNNER und CHUARD (B. 19, 595; Bl. III, 13, 126) her; BALLÓ liess die Ameisensäure zunächst in Oxalsäure, und sodann in Tartronsäure, Weinsäure, Aposorbinsäure, und Zuckersäure übergehen, BRUNNER und CHUARD die Kohlensäure zunächst in Ameisensäure und Oxalsäure, diese dann durch Reduction einzelner, oder mehrerer vereinigter Molecüle, in Glyoxylsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, ferner durch Wasserabspaltung in Fumarsäure und Aconitsäure, u. s. f.; die Reduction dieser Säuren ergab dann, direct oder mit Hülfe einiger Zwischenglieder, die Zuckerarten. Besondere Wichtigkeit schrieben BRUNNER und CHUARD (a. a. O.) der Glykolsäure und Glyoxylsäure zu, welche letztere nach ihnen (neben Ameisensäure) in fast allen Pflanzen, und zwar vorwiegend in den Blättern und jungen Früchten allgemein verbreitet ist, und zur Reifezeit in diesen verschwindet, in jenen aber weiter nachweisbar bleibt; beide Säuren lassen sich in verschiedener Weise durch Reduction der Oxalsäure gewinnen (DEBUS, A. 166, 124; CROMMYDIS, Bl. II, 27, 3; BALBIANO und ALESSI, G. 12, 190; GAUTIER, Chz. 10, 453), die Glyoxylsäure kann aus Weinsäure erhalten werden und giebt bei der Reduction wieder Traubensäure (FRIEDEL und COMBES, Bl. III, 3, 770; GENVRESSE, C. r. 114, 555), und nach KÖNIGS (B. 25, 792) sowie ERLENMEYER und KUNLIN (B. 35, 2440) ist sie fähig, sich mit Glykolsäure zu Weinsäure, mit Malonsäure zu Aepfelsäure, mit Bernsteinsäure zu Aconitsäure, mit Ammoniak und Aminen zu Glycocoll und Amidosäuren zu condensiren, u. s. f.; aber auch die Glyoxylsäure selbst kann durch Condensation zweier Molecüle Ameisensäure entstanden gedacht werden, und Malonsäure, die in vielen Beziehungen eine analoge Rolle zu spielen scheint, durch Condensation von Ameisensäure mit Formaldehyd (KÖNIGS, a. a. O.). — Nicht unerwähnt darf übrigens bleiben, dass ORDONNEAU (Bl. III, 6, 261) die obigen Nachweise der Glykolsäure und Glyoxylsäure in den Pflanzensäften für irrthümlich erklärte, und die beobachteten Substanzen für eine, der Traubensäure ähnlich constituirte „Tartroäpfelsäure“ hielt; die von ihm vorgebrachten

Gründe sind indess nach BRUNNER und CHUARD (Bl. III, 13, 126), sowie nach LIPPMANN, der jene beiden Säuren aus Rübensäften abschied (B. 24, 3299; Z. 42, 143), keineswegs ausreichend, um seine Behauptungen zu stützen. Auch findet sich Glykolsäure nach SHOREY (Am. 21, 45) im unreifen Zuckerrohre, und Glyoxylsäure nach STOLLE (Z. 50, 609) in der finnischen Moosbeere (Vaccinium oxycoccus) in beträchtlichen Mengen vor; nach PRZIBYTEK (Z. ang. 1903, 1035) und APARIN (C. 1903b, 1450) enthält indessen die Moosbeere ausschliesslich Citronensäure, wie dies bereits SCHEELE angab.

Eine ähnliche Bedeutung wie den genannten Säuren, wird seitens anderer Forscher der Oxalsäure, und den von ihr abgeleiteten Säuren, z. B. der Oxal-Essigsäure zuerkannt; letztere, die durch vorsichtige Oxydation von Aepfelsäure oder Teraconsäure mit Hydroperoxyd und Ferriacetat oder mit Kaliumpermanganat, durch Zerlegung gewisser Weinsäure-Derivate mit Schwefelsäure, sowie durch Verseifung ihrer Ester mit concentrirter Salzsäure leicht auch in freiem Zustande, und zwar in zwei Modificationen $COOH.CO.CH_2.COOH$ und $COOH.CH = C(OH).COOH$, gewonnen werden kann (FENTON und JONES, Pr. 15, 224; DENIGÈS, Chz. 24, 39; FITTIG, B. 33, 1295; WOHL und OESTERLEIN, B. 34, 1139; SIMON, C. r. 137, 855), ist leicht condensirbar zu Aconit-Oxalsäure, Citronen-Oxalsäure, Tricarballyl-Oxalsäure, u. s. f., die unter dem Einflusse der Alkalien wieder in Oxalsäure und die freien Pflanzensäuren zerfallen und mit Ammoniak zu Pyridinderivaten zusammentreten; sie lässt sich ferner leicht zu Aepfelsäure reduciren, und zeigt sich überhaupt zu Umsetzungen aller Art ausserordentlich geneigt (CLAISEN und HORI, B. 24, 120; WISLICENUS, B. 24, 3416). Gegen die Theorien, die, auf solche und ähnliche Gründe gestützt, der Oxalsäure und ihren Abkömmlingen eine besonders wichtige Stellung einräumen, sind jedoch von verschiedenen Seiten Einwendungen erhoben worden. Nach MAYER (B. 10, 1088), sowie nach DEHÉRAIN und MOISSAN (C. r. 78, 1112), tritt die Oxalsäure ganz unabhängig von den im Lichte verlaufenden Reductionsvorgängen auf, und verschwindet nur durch weitere völlige Verbrennung, so dass sie nicht als ein Mittel-, sondern als ein Endglied des Stoffwechsels zu betrachten ist; auch stellt sie kein constantes Stoffwechselproduct dar, sondern ihr Vorhandensein hängt, unter sonst gleichen Umständen, völlig von gewissen Verschiedenheiten der Entwickelungsbedingungen ab (WEHMER, L. V. 40, 109); endlich

wird häufig die, anfangs in freiem Zustande (oder, nach SCHMIDT, in Gestalt eines löslichen, oxalsauren Calcium-Albuminates) gegenwärtige Oxalsäure, sehr bald in Form ihres Calciumsalzes abgeschieden (PETIT, B. 2, 562), von dem nur in einzelnen Fällen, z. B. bei der Samenbildung von Lupinus albus, kleine Mengen in überschüssiger Oxalsäure oder Citronensäure gelöst bleiben, und beim Keimen verbraucht werden (BELZUNG, Chz. 18, R. 274). Nach KRAUS (Chz. 21, R. 28), BERTHELOT und ANDRÉ (C. r. 101, 354; 102, 995), STOKLASA (Z. B. 24, 564), und Anderen, sind indessen derartige Einwände nicht als ausschlaggebend zu betrachten. Die Oxalsäure ist, wie KRAUS schon 1877 behauptete, kein blosses Excret, sondern versieht wichtige physiologische Functionen, wird, diesen entsprechend, während verschiedener Entwickelungsstadien zeitweise angehäuft und abgeschieden, zeitweise wieder gelöst und translocirt, und findet sich, namentlich bei stark zuckerhaltigen Pflanzen (Zuckerrohr, Zuckerrübe), in Form des Calciumsalzes regelmässig und in grossen Mengen vor, bald in den zuckerführenden Zellen selbst, bald in den Zwischenzellen, die oft von zahlreichen gehäuften Krystallen ganz ausgefüllt sind. In Rübenblättern kann nach STOKLASA der Oxalsäuregehalt bis auf 8,5 Proc. der Trockensubstanz steigen, und dieser Forscher ist daraufhin, ebenso wie BERTHELOT, geneigt, Oxalsäure als ein primäres Assimilationsproduct anzusehen, aus dem Kohlenhydrate erst vermöge der Einwirkung von Enzymen, und unter dem Einflusse von Kalium- und Calcium-Verbindungen hervorgehen sollen (Chz. 26, R. 60); freie Oxalsäure kommt jedoch in normalen Rübenblättern nie vor (BÜLOW, C. 1900, 374), was leicht verständlich ist, da sie, sobald in Folge pathologischer Verhältnisse (Nematodenfrass, Kalkmangel, . . .) ihre Anhäufung beginnt, sofort höchst verderbliche Einflüsse auf Ausbildung und Lebensthätigkeit der pflanzlichen Organe ausübt (STOKLASA, D. Z. 19, 1285). Nicht unerwähnt darf bleiben, dass die vermuthete physiologische Function der Oxalsäure bislang von keiner Seite her einwandsfrei klargelegt werden konnte, und dass die Localisation in den Blättern, der BERTHELOT grosse Wichtigkeit beilegt, zwar eine häufige, aber keine allgemeine ist, und überdies in vielen Fällen erst nachträglich und zu besonderen Zwecken erfolgt, z. B. zum Schutze gegen Thierfrass (GIESSLER, C. 93, 744).

Zu beachten ist auch, dass die Menge der Pflanzensäuren stets dann bedeutend ansteigt, wenn der Assimilationsprocess gestört oder gehindert, und die Sauerstoffcirculation in den Ge-

weben erschwert wird, was darauf hindeutet, dass die Säuren Glieder des regressiven Stoffwechsels, und Nebenproducte des in seiner Gesammtheit jedenfalls sehr verwickelten Vorganges der Athmung und der Umsetzung protoplasmatischer Substanzen sind (KRAUS, C. 85, 8 und A. a. 10, 288; BERGMANN, C. 83, 184; WARBURG, A. a. 12, 272; PURIEWITSCH, Chz. 19, R. 250). Nach PALLADIN liefert der Zerfall der letzteren, und zwar namentlich ihrer Albuminate, Kohlenhydrate nebst Asparagin und ähnlichen Amiden, und bei der Regeneration des Eiweisses aus diesen Baustoffen seitens anderer, lebhaft wachsender Pflanzenzellen, werden die Säuren gebildet (Bot. 5, 325 und 7, 126; C. 89, 811); nach BERTHELOT und ANDRÉ (a. a. O.) gehen die sauerstoffreichen Pflanzensäuren und die an Wasserstoff reicheren Eiweisskörper gleichzeitig aus bisher noch nicht isolirten Zwischenproducten des Stoffwechsels hervor; nach BRUNNER und CHUARD (B. 19, 606) entstehen die Säuren theilweise aus protoplasmatischen Substanzen, theilweise aber, zugleich mit den Zuckerarten, durch gleichzeitige Reduction des Kohlensäurehydrates nach verschiedenen Richtungen, wobei sich die alkoholischen Gruppen zu Zuckerarten, die aldehydischen aber direct, oder unter primärer Bildung von Glyoxylsäure, zu Pflanzensäuren condensiren; möglicher Weise wäre hierbei auch an Verbindungen vom Typus des Hexaglyoxalhydrates von SCHIFF (A. 172, 1), $6 \begin{array}{c} COH \\ | \\ COH \end{array} + H_2O$, zu denken, deren eine LIPPMANN (Z. 42, 143) aus Rübensaft isolirte, und die schon unter dem Einflusse des Wassers wieder Glykolsäure abspalten. — Auf welche Weise bei der Selbsterwärmung der Pflanzen, die KRAUS 1885 an den Kolben der Arum-Arten, und KNOCH 1897 an den Blüthen der Victoria regia beobachtete, die oft erstaunlich rasche Zunahme der Säuren (unter gleichzeitiger Abnahme der Kohlenhydrate) erfolgt, ist bisher unbekannt; HAHN (B. 33, 3555) glaubt, dass die Mitwirkung von Oxydasen und analogen Enzymen anzunehmen sei.

Nach KRAUS (C. 85, 8) erfolgt beim Schütteln von Blattstielen, Stengeln, und Blattflächen der Pflanzen, Neubildung von Zucker, unter gleichzeitigem Verschwinden freier Säuren; bei Erschütterungskrümmungen z. B. erweist sich der Zellsaft der convex gewordenen Seite säureärmer, zuckerreicher, und concentrirter als jener der concaven, obwohl auch der Zuckergehalt letzterer eine Erhöhung erfährt. Ob die Bildung von Zucker und das

Verschwinden der Säuren nur parallel verlaufen, oder ob die Säuren direct in Zucker übergehen, lässt sich auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmateriales noch nicht entscheiden; jedenfalls scheint aber die äussere Bewegung eine merkwürdige und wichtige Rolle bei der Bildung der Zuckerarten zu spielen, die nach KRAUS damit zusammenhängen dürfte, dass bei bewegten Pflanzen alle osmotischen Vorgänge weit energischer erfolgen.

Ausser den Säuren sind noch verschiedene andere Körperclassen mit der Entstehung der Zucker in Verbindung gebracht worden, z. B. die Terpene seitens DUBRUNFAUT; nach SEMMLER (B. 23, 2968) scheinen diese in der That zuweilen die letzten Reductionsproducte der Kohlenhydrate zu sein, da das Geranium-, Coriander-, und Bergamottöl aliphatische Substanzen $C_{10}H_{18}O$ enthalten, deren Oxydation mit Kaliumpermanganat zu mehratomigen Alkoholen der Zuckergruppe führen soll (?). Nach DUBRUNFAUT vermögen namentlich schon geringe Mengen Terpene und Säuren durch ihre blosse Gegenwart den Verlauf von Oxydations- und Reductionsvorgängen zu beschleunigen; dass den Säuren eine derartige Wirkung zukomme, ist, den Untersuchungen von OSTWALD (Z. Ph. 2, 127) und BURCHARD (Z. Ph. 2, 839) zufolge, sehr wohl möglich, und zwar müsste sie den Affinitäts-Coëfficienten proportional sein; für geringe Mengen Terpene ist ein gewisser Einfluss bei der Eiweissbildung durch Zwiebel- und Weizen-Samen neuerdings von LESCHTSCH festgestellt worden (Bot. 21, 425).

Die Pentosen und Pentosane werden nicht, wie CHALMOT (Am. 15, 21; 16, 618) sowie CROSS und SMITH (N. 74, 177) anfangs annahmen, bei der Assimilation gebildet, sie sammeln sich während der Tagesstunden nicht in den Blättern an, und functioniren auch nicht als Reservestoffe, die alsbald, etwa bei den Processen der Athmung oder Keimung, wieder aufgebraucht werden (TOLLENS, C. 98 b, 968; SCHÖNE und TOLLENS, C. 1901, 467; WINDISCH und HASSE, C. 1901 b, 1099); so z. B. enthält das Malz so gut wie alle, ursprünglich in der Gerste vorhandenen Pentosane, und falls kleine Mengen letzterer, in Folge irgend welcher Vorgänge, verschwinden, werden sie auf Kosten der Stärke oder anderer Kohlenhydrate wieder ergänzt (TOLLENS, a. a. O.; WINDISCH und HASSE, a. a. O.; STOKLASA, Z. B. 23, 87). Da nun der Gehalt der Pflanzen an löslichen Pentosanen meist nur ganz gering (0,05 bis 0,40 Proc.), der an unlöslichen aber oft sehr bedeutend ist, und da ferner Pentosane vom Beginne

des Wachsthumes an, und zwar ziemlich parallel mit der Cellulose und Rohfaser gebildet werden (GÖTZE und PFEIFFER, L. V. 47, 59; ANDRÉ, C. r. 135, 1514; WEISER, Chz. 26, 276), so liegt die Vermuthung nahe, dass sie secundäre End- oder Abbau-Producte, und im Wesentlichen Glieder eines regressiven Stoffwechsels darstellen, und dass condensirte Hexosen-Molecüle (Polysaccharide, Cellulosen, Hemicellulosen?), deren Aldehydgruppen demnach vor der Oxydation geschützt sind, unter Oxydation der endständigen alkoholischen Gruppen, die in Form von Kohlensäure oder Ameisensäure (?) abgespalten werden, in Pentosen- oder Pentosan-Gruppen übergehen (CHALMOT a. a. O.; TOLLENS, N. Z. 37, 14; CROSS, BEVAN und SMITH, B. 28, 1940; WOHL und RUFF, B. 32, 552). Möglicher Weise zeugt die indirecte Bildung der Pentosane für die Vermuthung FISCHER's, dass nicht Formaldehyd, sondern Glycerinaldehyd die nächste Vorstufe der Zuckerarten in den Pflanzen sei, da die Condensation des letzteren nur Hexosen ergeben kann, die des ersteren aber ebenso gut zu Pentosen zu führen vermöchte.

Vorgänge der bezeichneten Art, bei denen nach TOLLENS vermuthlich Oxydasen eine Rolle spielen, scheinen z. B. vorzuliegen: bei der beträchtlichen (von 4 Proc. bis zum Dreifachen steigenden) Anhäufung der Pentosane während des Keimens von Getreide- und anderen Gramineen-Samen im Dunkeln (CHALMOT, C. 94, 282; B. 27, 2723); bei der, parallel mit der Zunahme des Alters der Pflanzen, mit den Mengen der Cellulose und Rohfaser, und mit der Verholzung wachsenden Vermehrung der Pentosane, die bei Blättern oft sogar noch während des Trocknens und Absterbens fortdauert (TOLLENS, a. a. O.); bei der, unter Abnahme des Zuckergehaltes erfolgenden Bildung von Pentosanen in zu reichlich gedüngten, sowie in zu warm eingemieteten Rüben (STOKLASA, B. 23, 291; STROHMER, Ö. 24, 685 und 31, 979); endlich auch bei der allmählichen Umbildung Pentosangruppen-enthaltender Pflanzentheile selbst. Die Pentosane des gereiften Strohes erweisen sich z. B. nach CROSS und SMITH (N. 74, 177; Am. 18, 8) als von denen der jungen wachsenden Halme qualitativ ganz verschieden, wie ihre Eigenschaften und die Producte der Hydrolyse zeigen, und betragen kaum mehr 20 Proc. der Gesammtmasse, die im Uebrigen aus etwa je 23 Proc. Cellulosen und Hemicellulosen, und etwa 34 Proc. Lignin besteht; das Nämliche gilt nach STOKLASA (Z. B. 23, 87; B. 23, 291) für die Pentosane jugendlicher, reifer einjähriger, und samentragender zweijähriger

Rüben, die anfangs hauptsächlich in Form von Hemicellulosen mit vorwaltendem Arabinose-Gehalte vorhanden sind, zuletzt aber in Form von Cellulosen und Ligninen mit überwiegendem Xylose-Gehalte. Es enthält z. B. (in Procenten der Trockensubstanz) die junge Rübenwurzel an Hemicellulose, Cellulose, und Lignin 14,48, 5,22 und 5,03 Proc., die zweijährige Rübenwurzel aber 11,66, 15,23, und 29,84 Proc., und ihr stark verholztes Skelett 13,22, 36,57, und 38,94 Proc. Ferner sind Pentosane (in Procenten der Trockensubstanz) vorhanden: im Rübensamen 2,3 Proc.; in Rüben von fünf und zehn Tagen 4,8 und 8,2 Proc.; in Rüben von 30 Tagen in den Blättern und Stengeln 9,59, in den Wurzeln 8,37 Proc. (wovon 67 bezw. 20 Proc. wasserlöslich); in Rüben von 60 Tagen in Nervatur und Stengeln 12,02, in der Blattsubstanz 11,30, in der Wurzel 9,17 Proc.; in Rüben von 120 Tagen desgleichen 10,88, 9,73, und 7,01 Proc. (wovon 40 bezw. 20 Proc. wasserlöslich); in Rüben von 170 Tagen desgleichen 10,20 und 11,17 Proc. in grünen, sowie 12,75 und 13,86 Proc. in gelben Blättern (wovon nur mehr 16 Proc. wasserlöslich).

Für die in Symbiose mit Knöllchen-Bacterien lebenden Leguminosen, sowie für die stickstoffsammelnden und denitrificirenden Mikroben soll ein starker Gehalt von Pentosanen, besonders von Xylanen, im Erdboden, ausserordentlich fördernd und begünstigend wirken (Stoklasa, Chz. 22, R. 313 und 316); Näheres über dieses, von anderen Forschern angezweifelte Verhalten ist jedoch nicht bekannt.

Ueber das Entstehen der Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ sind gleichfalls verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, die jedoch nur in geringem Maasse durch Beweise gestützt werden können. Als Hauptmangel bezeichnet Leplay (Bl. Ass. 6, 74) mit Recht auch hier, dass die Bildung des Zuckers zumeist nur für sich, und nicht im gehörigen Zusammenhange mit jener aller übrigen, ebenso wichtigen Pflanzenstoffe betrachtet zu werden pflegt; seine positiven Vorschläge sind allerdings nicht geeignet, diese unleugbar vorhandene Lücke auszufüllen, und bewegen sich nicht mehr auf dem Gebiete der Hypothese, sondern auf dem der Phantasie und des Zahlenspieles.

Der Maltose hat bereits Dubrunfaut eine wichtige Rolle bei den Umwandlungen der Stärke zugewiesen, besonders beim Reifen und beim Keimen der Getreidesamen, und seine Vermuthungen erwiesen sich als nicht unberechtigt, obwohl die Isolirung der Maltose bisher nicht, wie in anderen weiter oben er-

wähnten Fällen, mit völliger Sicherheit gelungen ist. Die reifenden Getreidekörner bilden nach DUBRUNFAUT, BALLAND (A. ch. II, 16, 212), sowie DEHÉRAIN und DUPONT (C. r. 133, 774) Glykose und Maltose zu Stärke um, wobei zugleich Eiweissstoffe in den Kleber übergehen, und die Acidität abnimmt; die Ablagerung der Stärke wird nicht durch den Umstand gestört, dass die Samenkörner eine Diastase, die sogenannte Translocations-Diastase enthalten, durch deren Einwirkung Stärke zu Maltose und Isomaltose (?) hydrolysirt werden kann (BROWN und MORRIS, N. 61, 201). Die umgekehrten Vorgänge spielen sich bei der Keimung ab; sie sind, mit Rücksicht auf ihre grosse Bedeutung für die Technik der Bierbrauerei und Malzfabrikation, am gründlichsten an der Gerste geprüft, verlaufen aber im Ganzen nach analoger Weise auch bei den übrigen Getreidearten, wenngleich im Einzelnen specifische Unterschiede hervortreten, z. B. beim Mais (GRÜSS, C. 97b, 364). Nach den Untersuchungen von BROWN und MORRIS (a. a. O.), HABERLANDT (C. 91, 455), PFEFFER (C. 94, 51), HANSTEIN (Chz. 19, R. 6), und besonders GRÜSS (Chz. 19, R. 71; C. 96, 314; 97b, 665; 98, 786; Z. 48, 333; L. J. 25, 385), findet sich bei dem gekeimten (namentlich dem rasch gekeimten) Gerstenkorne reducirender Zucker in den Fruchtwänden und Samenschalen, sowie in den inneren Endosperm-Zellen, und zwar sind in letzteren 0,05 g in etwa 130 Körnern vorhanden; das Endosperm enthält ferner invertirende und diastatische Enzyme, deren Bildung stets so regulirt wird, dass das osmotische Gleichgewicht der Zellsäfte erhalten bleibt, und weder eine Anhäufung löslicher Zucker stattfindet, noch eine solche von Enzymen; vermuthlich beruht dies auf eigenthümlichen physiologischen Reizen, ähnlich jenen, die nach KATZ (Chz. 22, R. 128) und PFEFFER (Z. Ph. 26, 184) bei der Entwickelung von Schimmelpilzen auf kohlenhydrathaltigen Nährlösungen das Verhältniss zwischen Zufuhr löslicher Zucker und Enzymbildung genau dem Bedarfe angepasst erhalten. In der äussersten Schicht des Gesammt-Endosperms, der Aleuron- oder Kleber-Schicht, ist weder reducirender Zucker noch transitorische Stärke gegenwärtig, vielmehr entsteht aus dem, seitens des inneren Endosperms abgegebenen reducirenden Zucker sofort Rohrzucker (von dem 130 Körner etwa 0,1 g enthalten), und dieser wandert ohne Verzug zum Embryo, und wird daselbst entweder verbraucht oder in Form von Stärke als Reservestoff abgelagert, so dass auch hier Störungen des osmotischen Gleichgewichtes und einseitige Anhäufungen stets vermieden

werden. Der als „Schildchen“ bezeichnete Embryotheil, jenes Saugorgan, durch dessen Vermittelung den Keimpflänzchen alle Stoffe aus dem Endosperm zufliessen, führt keinen reducirenden Zucker, scheidet aber transitorische Stärke ab; diese verwandelt sich entweder in Maltose, die vom Aufsaugungs-Epithel absorbirt, und vom Plasma des lebenden Keimlings gleich im Augenblicke der Entstehung aufgenommen und zu Rohrzucker umgeformt wird, oder sie geht unmittelbar in Rohrzucker über, so dass jedenfalls allein solcher im Schildchen zu finden ist. Vermittelt werden diese Uebergänge, wie O'Sullivan (C. 90b, 184), Lindet (Bl. Ass. 11, 247), Grüss (Chz. 21, R. 180; Bot. 16, 17; Z. 48, 333), und theilweise auch Linz (Chz. 20, R. 193) nachwiesen, durch vom Parenchym des Schildchens ausgeschiedene Enzyme, die Stärkekörner verflüssigen, Stärke hydrolysiren und zu Rohrzucker umlagern, und vielleicht auch Cytasen enthalten, die die Cellulosen und Hemicellulosen der Zellwände zu lösen vermögen (Lintner, C. 94b, 499; Grüss, L. J. 25, 385; Reinitzer, H. 23, 175). Je mehr es dem Embryo an leicht assimilirbaren Nährstoffen mangelt, die er zur Gewebebildung benöthigt, desto reichlicher werden die Enzyme abgesondert; wird aber der Hungerzustand durch Zufuhr leicht löslicher Kohlenhydrate gestillt, so hört sofort auch die Ausscheidung der Enzyme auf. Es bestätigt dies die Anschauung von Sachs, dass sich der Embryo zum Endosperm verhalte wie der Schmarotzer zum Gastgeber; in der That lässt sich auch der Embryo, vom Endosperm getrennt, auf geeigneten Medien weiter cultiviren, z. B. auf Lösungen von Traubenzucker, Fruchtzucker, Invertzucker, Galaktose, Rohrzucker, Maltose, und Glycerin (nicht aber von Milchzucker und Mannit). Das grösste Nährvermögen zeigt hierbei der Rohrzucker, und dass, wenn nicht alle, so doch mehrere der genannten Zuckerarten zunächst in diesen umgewandelt werden, vermochte Grüss (a. a. O.) durch Cultur von Gerstenembryonen auf Glykoselösung quantitativ nachzuweisen. Es steht hiermit in Uebereinstimmung, dass beim Keimprocesse neben Maltose stets viel Rohrzucker auftritt, dessen Menge meistens sogar stetig zunimmt, obwohl er zum Theile durch ein in Wasser unlösliches Enzym wieder invertirt wird.

Weniger wahrscheinlich als die vorstehend besprochene Angabe Dubrunfaut's ist seine Muthmaassung, dass der Maltose Bedeutung für die Ueberführung der Stärke der Fruchtstiele in die Früchte der obsttragenden Gewächse, und namentlich auch

der Trauben zukomme. Nach den Untersuchungen von MACH (Ann. Önol. 6, 409; D. 225, 470), ROOS und THOMAS (C. r. 114. 953), MÜNTZ (C. r. 114, 434), BARTH (C. 94 b, 130), KÖNIG und KARSCH (F. 35, 1), und KAYSER (L. V. 29, 460 und Z. 33, 907), enthalten die Blätter, Ranken, und Früchte des Weinstockes in den ersten 10 bis 12 Vegetationswochen Rohrzucker, bei Beginn der Reifezeit vorwiegend Traubenzucker, und gegen deren Ende fast nur Invertzucker. Die Anhäufung der Zuckerarten erfolgt in der Hauptsache erst, wenn die Wachsthums-Energie nachzulassen beginnt, und geht nach MÜNTZ keineswegs, wie meist angenommen wird, der Temperaturhöhe genau parallel, da z. B. bei 39° auch die Athmung fünf- bis sechsmal kräftiger geschieht als bei 17°, und hierdurch viel Zucker wieder verbraucht wird; der Vermehrung des Zuckergehaltes der Beeren proportional, verschwindet der bis dahin hohe Gehalt der Stiele und Stengel an Stärke (MACH, a. a. O.; BELLUCCI, C. 88, 671), und diese wird offenbar in die Früchte übergeführt und dort zu Zuckerarten umgebildet. Eine erhebliche Verminderung der Menge der freien Säuren, unter denen sich nach SCHWARZ (A. 84, 83) Weinsäure, Oxalsäure, und Aepfelsäure, nach BRUNNER und BRANDENBURG (B. 9, 982) Bernsteinsäure, nach ERLENMEYER und HOSTER (Z. ch. 7, 212) Glykolsäure, und nach BRUNNER und CHUARD (B. 19, 595) Glyoxylsäure befindet, wird erst merklich, wenn die Reifezeit zu Ende geht, und die Anreicherung an Invertzucker bezw. an Fruktose eintritt; ihre wesentlichen Ursachen sind die Zunahme der Saftmenge, die Neutralisation, die Abscheidung schwer löslicher Salze (z. B. der Bitartrate), und der Verbrauch zu Zwecken des Lebensprocesses, besonders wenn dieser bei starker Erwärmung mit grösserer Lebhaftigkeit vor sich geht. Für die Ansicht von BRUNNER und CHUARD (B. 19, 606), dass Zuckerarten und Säuren anfangs in Form von Glykosiden vorhanden seien, die beim Reifeprocesse zerfallen, wobei dann die Zucker erhalten bleiben, die Säuren aber verbrannt werden müssten, liegen keine zureichenden Anhaltspunkte vor.

Ob Maltose in anderen Fällen bei der Umwandlung von Stärke in Traubenzucker oder Rohrzucker als Zwischenproduct anzunehmen ist, kann bisher nicht mit Sicherheit entschieden werden; den Beobachtungen von BROWN und MORRIS zufolge (S. 53, 604) scheint sie jedenfalls weiter im Pflanzenreiche verbreitet zu sein, als man bis vor Kurzem zumeist annahm, und nach GRÜSS (Chz. 19, R. 71) und BACH (C. 98 b, 42) ist ihre Entstehung

aus Rohrzucker, sowie die Polymerisation von Traubenzucker zu Maltose sogar eine ganz allgemeine Erscheinung, die stets eintritt, sobald die Glykoselösung, unter dem Einflusse fortdauernder und den Verbrauch überwiegender Assimilation, eine Concentration von gewisser Höhe erreicht, bei der die diastatischen Enzyme behindert werden, ihre abbauende Thätigkeit zu entfalten. Maltose soll sich daher fast ausnahmslos in den grünen Blättern finden, in denen sie aus Stärke durch ein Enzym (auch im Dunkeln) gebildet wird (Brown und Morris, S. 63, 604), ferner in jungen Knospen und Trieben (Sablon, C. r. 127, 968), und endlich in den keimenden Samen der verschiedensten Gewächse, z. B. der Gramineen, Liliaceen, Dahlien, u. s. f. (Puriewitsch, Bot. 14, 210), sowie auch der Rüben (Stoklasa, Z. B. 24, 560).

Rohrzucker und Stärke sind, wie im Vorstehenden bereits mehrfach angedeutet wurde, gleichfalls durch die mannigfaltigsten Beziehungen unter einander verknüpft, und nach Pasteur (C. r. 80, 1071) ist dies auch für Rohrzucker und Cellulose nicht ausgeschlossen; über die Art der wechselseitigen Uebergänge ist jedoch nichts Bestimmtes bekannt, und während einige Forscher diese für directe halten, glauben andere, z. B. Maquenne (C. r. 125, 576), dass complexe Verbindungen hohen Moleculargewichtes eine Vermittlerrolle spielen. Als sicher muss es nach Schulze (H. 20, 511; 27, 267) gelten, dass die Stärke in vielen Fällen deshalb zu Rohrzucker umgebildet wird, weil dieser eine ihrer wichtigsten Wanderungs- und Transport-Formen darstellt, nämlich eine sehr leicht verwendbare, und als Athmungs-Material, Bau- und Reservestoff gleich werthvolle; daher enthalten nach Brown und Morris (S. 63, 604) die assimilirenden Blätter fast stets Rohrzucker und senden ihn (als solchen, oder theilweise invertirt) durch die Blattstiele in Aeste und Stämme, oder häufen ihn an, wenn man den Transport durch Abschneiden hemmt; daher bildet nach Grüss (Bot. 20, 36) bei vielen Keimprocessen Rohrzucker die erste und eigentliche Nahrung des Embryos, wird in der Epithelschicht gesammelt, und dem Schildchen zugeführt, in dem er unter Umständen bis 44 Proc. der Trockensubstanz ausmachen kann; daher ist nach Schulze (a. a. O.), Sablon (C. r. 123, 1084), und Lindet (Bl. Ass. 20, 1223) Rohrzucker nicht nur in vielen reifen Samen reichlich vorhanden, sondern nimmt auch, sobald die Entwickelung des Keimes beginnt, oft noch bedeutend und fortdauernd an Menge zu, offenbar in Folge Umwandlung anderer

Reservestoffe (Stärke, reducirende Zucker, Maltose, vielleicht auch Fette); u. s. f.; u. s. f.

Für die oben erwähnten Umwandlungen seien als Beispiele qualitativ genau erforschter, theilweise aber auch quantitativ verfolgter Vorgänge hier die nachstehenden angeführt: Der Uebergang von Stärke in Rohrzucker beim Keimen der Gerste, des Weizens, des Maises, der Wicken und der Bohnen (Boussingault, C. r. 81, 1236; Perrey, C. r. 94, 1124; Kjeldahl, Ö. 10, 881; Tollens und Washburn, C. 90b, 550; O'Sullivan, C. 90b, 184; Lindet, Bl. Ass. 11, 427; Prianischnikoff, L. V. 45, 247), beim Einweichen der Gerste (Petit, C. r. 120, 687), beim Reifen der Mandeln und Nüsse (Sablon, C. r. 123, 1084), beim Reifen der Bananen (Buignet, A. ch. III, 61, 308), beim Reifen und Nachreifen der Aepfel (Kulisch, L. J. 21, 427 und 871; Lindet, a. a. O.; Otto, Chz. 24, 200; Allen, C. 1902b, 310), beim Austreiben der Holzgewächse und Laubbäume im Frühjahre (Stift, Ö. 24, 919; Sablon, C. r. 135, 866), und beim Süsswerden der Kartoffeln (Müller-Thurgau, L. J. 1882, 750); auch in den Kirschen, aus denen der anfangs vorhandene Rohrzucker proportional der Zunahme der Säuren (Oxalsäure und Bernsteinsäure) verschwindet, wird er während der Zeit der letzten Reife, die von einer lebhaften Einwanderung von Stärke aus den Fruchtstielen begleitet ist, wieder neu gebildet, und erreicht oft einen sehr hohen Procentsatz, obwohl auch die Menge der Säuren (Aepfelsäure und Citronensäure) fortwährend, wenn auch schliesslich nur langsam, anwächst (Keim, F. 30, 401; Windisch, C. 95, 901). Umgekehrt verwandelt sich Rohrzucker in Stärke: bei der Reife der Kartoffelknollen (Kayser, L. V. 29, 461), der Orchideen-Knollen (Sablon, C. r. 125, 134), und Isopyrum-Knollen (Mac-Dougall, Chz. 20, R. 268); bei der Ausbildung der Getreideähren (Dehérain und Dupont, C. r. 133, 774), Maiskolben, und Sorghumrispen (Leplay, C. r. 95, 1033; Bl. Ass. 6, 326); beim Reifen der Erbsensamen (Schulze und Frankfurt, B. 27, 63); bei Beginn der Wanderung der Kohlenhydrate aus den Blättern in die Fruchtstiele der Obst- und Beeren-tragenden Gewächse kurz vor der Reifezeit (Keim, a. a. O.); bei der Ablagerung der Reservestoffe in Stämmen und Wurzeln der Holzgewächse gegen Ende der Vegetationsperiode (Sablon, a. a. O.), und in zahlreichen analogen Fällen.

Eine Bildung von Rohrzucker aus Mannan hat Storer (C. 1902b, 1055) für den Zuckerahorn wahrscheinlich gemacht, der

bedeutende Mengen dieses Kohlenhydrates als Reservestoff in seinem Holze zu enthalten pflegt.

Bemerkenswerth ist es, dass die Anhäufung des Rohrzuckers sehr oft ganz unabhängig von der Menge der gleichzeitig anwesenden Säuren erfolgt. Im stark sauren Safte der Citrone z. B. bildet sich während des Reifens immer mehr Rohrzucker, der nicht invertirt wird, so dass sie schliesslich fast ein Drittel ihres gesammten Zuckergehaltes in Form von Saccharose enthält, während doch andere Früchte, in denen keinerlei starke Säure vorhanden ist, wie die Feige, ausschliesslich Invertzucker führen (BERTHELOT und BUIGNET, C. r. 51, 894 und 1094); erst beim künstlichen mehrwöchentlichen „Nachreifen“ bei 50° C., während dessen die Menge der Säure bedeutend zunimmt, erleidet die des Rohrzuckers eine starke Verminderung (LEUSCHER, Chz. 26, R. 61). Ebenso wie die Citrone verhält sich die Orange (PARSONS, Am. 10, 487), die Sauerkirsche (KEIM, F. 30, 401), und die Mangifera indica acida (PRINSEN-GEERLIGS, Chz. 21, 719); auch beim Reifen der Melonen vermindert sich der Invertzucker, während der Rohrzucker zunimmt, und zwar am meisten in der Nähe der Samenkörner, woselbst der Saft am sauersten ist (PETIT, C. r. 69, 988); desgleichen enthalten die Markzellen des Zuckerrohres, sowie jene Parenchymzellen der Rüben, die den meisten Rohrzucker führen, sauren Zellsaft (BRIEM und WIESNER, Ö. 20, 850). Umgekehrt fehlt Rohrzucker oft ganz oder fast ganz in reifen Früchten, die ihn, so lange sie unreif und reich an freien Säuren sind, in erheblicher Menge aufweisen, z. B. in manchen Sorten Erdbeeren und Aprikosen (PARIS, Chz. 26, 429; DESMOULIÈRE, C. 1902b, 1001), sowie in den Früchten von Arbutus unedo und Musa sapientium (BORNTRAEGER, Ö. 31, 111). Es ist nicht leicht, sich über die Ursachen dieser Erscheinung ein Urtheil zu bilden; vielleicht hängt sie bis zu einem gewissen Grade mit dem sogen. „todten Raum“ zusammen, dessen Theorie, auf die hier nicht des Näheren eingegangen werden kann, nach LIEBREICH (C. 86, 811; 87, 108; 89, 775; Z. Ph. 5, 557), GARTENMEISTER (C. 88, 774), und THOMSON und MONCKMAN (C. 89, 662) zur Annahme führt, das Zustandekommen jeder chemischen Reaction sei nur aufwärts von einer bestimmten Grösse des Raumes möglich, in dem sie stattfinden soll, da anderenfalls die Einflüsse der Wandungen, die Oberflächenspannung, die innere Reibung, u. s. f., hindernd wirken. Doch bietet, wie in der Regel, die Heranziehung solcher rein physikalischer Thatsachen,

keine genügende Erklärung der jedenfalls sehr verwickelten physiologischen Vorgänge.

Was den von LEMSTRÖM (Ö. 32, 366) behaupteten Zusammenhang zwischen Zuckergehalt der Pflanzen, besonders der Früchte, und elektrischen Strömungen betrifft, so kann er vorerst nicht als wissenschaftlich erwiesen gelten.

Vielfach, jedoch ohne endgültige Ergebnisse, ist die Zuckerbildung der wichtigsten Saccharose-führenden Nutzpflanzen erforscht worden, des Zuckerrohres und der Zuckerrübe. Für das Zuckerrohr haben BERTHELOT (C. r. 81, 1072) und JCERY (A. ch. IV, 5, 350) angenommen, der Rohrzucker entstehe durch Condensation von Glykose und Fruktose unter dem Einflusse des Lichtes, während BARBET (Bl. Ass. 14, 582) die Mitwirkung eines Enzymes voraussetzte; dass solche condensirende Enzyme, die aber nebenbei auch andere (z. B. oxydirende) Wirkungen ausüben, thatsächlich vorkommen, hat BERTRAND (C. r. 137, 1269) bei Untersuchung der sogen. Lakkase nachgewiesen. Als Ursprungsstätte der Glykose, die WINTER (Z. 38, 780), BEESON (Am. 16, 467; Bl. Ass. 13, 362), und KRÜGER (D. Z. 14, 1107) als erstes Assimilationsproduct ansahen, betrachteten diese Forscher die Blätter, in deren obersten, jüngsten, stark wachsenden, thatsächlich das Maximum an reducirendem Zucker enthalten ist, der sich zum Theile schon in den Blattnerven, hauptsächlich aber erst im Rohrstengel, zu Saccharose umbildet, und zwar nicht selten unter gleichzeitigem Auftreten gewisser Mengen Stärke, die sich in den Gefässbündel-Scheiden des Stengels ablagern. Für die Fruktose ist aber bisher ebenso wenig der Nachweis ihres Vorhandenseins in den zu einer Condensation nothwendigen Mengen, wie die Aufzeigung ihrer directen oder indirecten Quellen gelungen, wenngleich (wie schon bei Beschreibung dieses Zuckers bemerkt wurde) ältere Angaben, die ihr Vorkommen im Zuckerrohre gänzlich in Abrede stellten, als irrthümlich erkannt sind; betreffs ihrer Herkunft erübrigt es daher nur, wie in so vielen anderen Fällen, deren CREMER (Biol. 31, 183; Z. 44, 490) eine Anzahl besonders bemerkenswerther zusammengestellt hat, auf die Lebensthätigkeit des Protoplasmas zu verweisen, die zweifellos structurchemische und stereochemische Umlagerungen zu bewirken, und daher auch Fruktose aus Traubenzucker oder Stärke zu bilden vermag — wie, bleibt freilich geheimnissvoll, denn etwa einfache Analogie mit den umlagernden Wirkungen der Alkalien und Neutralsalze

vorauszusetzen, dürfte weder als zulässig noch als zutreffend erscheinen.

Vorstellungen über die Entstehung und Anhäufung der Saccharose im Zuckerrohre, die von den erwähnten älteren erheblich abweichen, sind den sehr gründlichen Arbeiten von PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 20, 721 und 21, R. 150; Bl. Ass. 14, 497) und namentlich von WENT (D. Z. 20, 1760) zu entnehmen. Nach diesen Forschern tritt als erstes Assimilationsproduct in den Blättern des Rohres nicht Glykose auf, sondern Rohrzucker, aus dem erst indirect, durch Inversion, Glykose und Fruktose hervorgehen; im Blattsafte ist das Verhältniss der drei Zucker etwa $R:G:F = 4:2:1$, und es steht ausser allem Zweifel, dass Fruktose wirklich gegenwärtig ist, und dass WINTER ihre Anwesenheit nur deshalb übersah, weil er nicht alle Theile der Blätter in ihren verschiedenen Wachsthums-Perioden untersuchte. Aus den Blättern wird der Rohrzucker zum Theile sofort in die Stengel transportirt, zum Theile aber erst Nachts, und zwar in Form von Invertzucker, nachdem er zunächst in Form von Stärke, besonders rings um die Gefässbündel, abgelagert wurde. Das Parenchym der Blätter, namentlich das des Mittelnerven, ist am reichsten an Zucker und Gerbstoffen, während die Gefässbündel weniger von diesen Substanzen, dagegen viel Eiweiss enthalten; im Allgemeinen führen jene Pflanzentheile, in denen starke Neubildung von Zellen stattfindet, viel Stärke und Eiweiss, aber wenig Invertzucker, und jene, in denen Zellstreckung vorherrscht, wenig Stärke und Eiweiss aber viel Invertzucker.

Was die Stengelglieder anbelangt, so kann man folgende fünf Hauptstadien unterscheiden, die sich aber natürlich nicht scharf trennen lassen: 1. Die Glieder sind ganz jung; sie führen neben Eiweiss fast nur Stärke, die allmählich zur Cellulosebildung verbraucht wird. — 2. Die Glieder wachsen, und aus ihren Blättern, die in steigendem Maasse assimiliren, strömen Zuckerarten zu. Der Invertzucker bleibt grösstentheils erhalten; Rohrzucker tritt zwar in geringer Menge schon in sehr frühen Entwickelungsphasen auf, aber seine Hauptmenge wird verbraucht, und zwar theils zu Cellulose umgebildet, theils der lebhaft wachsenden Rohrspitze zugeführt. Das dort herrschende Verhältniss $R:G:F = 1:1:0{,}8$ zeigt an, dass daselbst der Rohrzucker invertirt wird; ein Theil des Invertzuckers wird weiter zu Cellulose umgeformt, ein Theil vereinigt sich mit Amiden und dergleichen zu Eiweiss, und ein Theil wird als Stärke abgelagert; in Folge der Inversion

wächst zugleich der osmotische Druck und der von ihm abhängige Turgor, wodurch wieder das Nachströmen weiterer Nährstoffe, und das fernere Wachsthum begünstigt wird. — 3. Die Glieder sind ausgewachsen. Der angehäufte Invertzucker wird zu Rohrzucker umgebildet, und es strömen weiterhin zu: Rohrzucker, der erhalten bleibt, und reducirender Zucker, der zum weitaus grössten Theile in Rohrzucker übergeht, zum kleineren Theile in Form überschüssiger Glykose fortbesteht. — 4. Die Glieder sind völlig ausgereift, die Blätter sterben ab, und das Nachströmen der Zucker hört allmählich ganz auf; nun wird auch der Rest der Glykose in Rohrzucker umgewandelt, so dass schliesslich neben letzterem nur 0,15 bis 0,25 Proc. Traubenzucker verbleibt, während Fruktose völlig, oder beinahe völlig fehlt. — 5. Die Glieder werden überreif, wobei die Saccharose theilweise wieder invertirt wird; dies hindert aber nicht, dass andere Glieder des nämlichen Rohres zu dieser Zeit noch an Zucker reicher werden und ausreifen.

Jene Glieder, aus denen Wurzeln entspringen, haben nur anfangs einen grösseren Zuckergehalt, später aber geht dieser zurück, indem theils Cellulose gebildet, theils Stärke abgelagert wird, und mit fortschreitender Ausbildung und zunehmender Thätigkeit des Wurzelsystemes kann er bis zu einem sehr geringen Procentsatze sinken. Während sich das Maximum an Rohrzucker anfangs in den etwa auf Bodenhöhe befindlichen und noch einige Wurzeln aussendenden Gliedern nachweisen lässt, rückt es daher mit steigendem Alter der Rohre immer weiter nach oben, und liegt zur Zeit des völligen Reifezustandes in den der Spitze benachbarten Gliedern. Eine Inversion des, in den unteren Gliedern einmal vorhandenen Rohrzuckers, findet aber während des regelmässigen Wachsthums nicht statt, und während z. B. die obersten Glieder sechs bezw. neun Monate alten Rohres an Rohrzucker, Glykose und Fruktose 1,02, 1,24, 1,25, bezw. 1,90, 1,30, 0,70 Proc. führten, enthielten die unteren 16,50, 0,60, 0,20 Proc.; dagegen geht beim Bewurzeln der Stecklinge deren Rohrzucker in Invertzucker und weiterhin in Stärke über, und zwar so lange, bis grüne assimilirende Blätter gewachsen und genügend ausgebildet sind.

Eine Erscheinung, die hinsichtlich der Umbildung der Kohlenhydrate mehr als bisher in Betracht gezogen werden muss, ist die Athmung der Rohrblätter; nach KAMERLING (D. Z. 28, 1289) scheidet 1 kg Lebendgewicht des Rohres, das im Ganzen 10 bis

20 g reducirenden Zucker enthält, täglich 0,50 g Kohlensäure, entsprechend etwa 0,35 g reducirenden Zuckers aus, und diese hohe Intensität der Athmung erklärt die rasche Abnahme dieses Zuckers während der Reifeperiode viel zutreffender, als die Hypothese, er gehe in bisher unbekannter Weise in Rohrzucker über. Thatsächlich wird sogar, wenn der reducirende Zucker zu Zwecken der Athmung nicht ausreicht, Saccharose wieder invertirt, während unter besonders günstigen Umständen alle Saccharose erhalten bleibt, der reducirende Zucker aber bis auf ein Minimum zurückgeht, oder sogar fehlen kann; solche Fälle beobachteten z. B. schon 1838 PÉLIGOT, und in neuerer Zeit PELLET (Bl. Ass. 21, 425), sowie WILEY (S. C. II, 5, 328), und zwar enthielt das Rohr 18,1 bis 19,8 Proc., ja selbst 22 bis 25 Proc. Rohrzucker ohne eine Spur reducirenden Zuckers.

In der Zuckerrübe ist die Bildungsstätte der Saccharose unstreitig das Blatt, wie schon ACHARD, DUBRUNFAUT, CHAPTAL, PÉLIGOT, SCHACHT und BRETSCHNEIDER (Z. 11, 133 und 586; 12, 110 und 403), u. A. richtig erkannten; daher sind im Allgemeinen zuckerreiche Rüben stets reich an Blättern (DEHÉRAIN, A. a. 1878, 16; GIRARD, Z. 36, 772; PELLET, S. B. 16, 98), der Zuckergehalt wächst proportional der Grösse und Entwickelung der Blattfläche (CORENWINDER und CONTAMINE, C. r. 87, 221; VYCHINSKI, Bl. Ass. 12, 373), und das Abblatten beeinträchtigt die Zuckerbildung in Entwickelung begriffener Rüben in hohem Grade (ACHARD; CHAPTAL, Z. 49, 583; VIOLETTE, B. 8, 1361; NOBBE und SIEGERT, L. V. 4, 238; LEPLAY, J. fabr. 7, 14); dass es nach CLAASSEN (Z. 52, 848) bei schon weiter entwickelten Rüben den Zuckergehalt kaum merklich vermindert, vielmehr hauptsächlich Wachsthum und Gewichtsentwickelung schädigt, soll sich nach PELLET dadurch erklären, dass, in Folge der Verlangsamung und Lähmung der ganzen Lebensthätigkeit, auch der Wiederverbrauch schon angehäuften Zuckers zu vegetativen Zwecken auf ein Minimum herabgesetzt wird. In der Rübenwurzel ist, wie schon BRETSCHNEIDER (Z. 11, 578) und SCHACHT (Z. 12, 104 und 479) richtig erkannten, und einzelne spätere Forscher mit Unrecht in Abrede stellten, schon sehr frühzeitig Rohrzucker vorhanden, z. B. 11 Tage nach dem Aufgange bereits 1 Proc. (PROSKOWETZ, Ö. 18, 376), und seine Menge nimmt, bei Vorhandensein günstiger Wachsthumsbedingungen, namentlich genügender Wärme, proportional der Belichtung der Blätter zu (PETERMANN, Z. 40, 261; ANDRÉ, C. r. 137, 199; GODLEWSKI, Chz. 27, R. 226). In diesen ist nicht, wie

Buignet (C. r. 51, 894) und Duchartre (C. r. 81, 1065) annahmen, die Stärke das primäre Product, sondern es wird nach Michaelis (Z. 3, 461), Méhay (Z. 19, 759), Girard (C. r. 97, 1035; S. ind. 28, 177 und 248; Z. 36, 772), und Pagnoul (C. r. 110, 471) der Rohrzucker direct gebildet, und zwar in der Region der Blattränder, die etwa ein Drittel der gesammten Blattfläche beträgt; hierbei sind nach Strohmer für die eigentliche Assimilation allein die gelben Lichtstrahlen ausschlaggebend, während die übrigen für den Transport und die Umbildung der Kohlenhydrate grosse Wichtigkeit besitzen (Ö. 25, 597). Nach Girard und Pagnoul enthält am Ende sonniger Tage ein Rübenbusch von 500 g Gewicht annähernd 0,4 Proc. oder 2 g Rohrzucker, wovon Nachts ungefähr die Hälfte der Wurzel zugeführt wird, die demnach binnen 100 Tagen 100 g Zucker, d. i. 14 bis 16 Proc. ihres schliesslichen, etwa 700 g betragenden Gewichtes empfängt; nach Strohmer (N. Z. 37, 137) bilden sich binnen 110 Tagen, in Perioden von 28 + 14 + 27 + 27 + 14 Tagen, 2,8 + 8,4 + 21,6 + 32,4 + 8,4 g Rohrzucker (in einem Tage je 0,1, 0,6, 0,8, 1,2, 0,6 g), zusammen also 73,6 g, oder 14,7 Proc. einer 500 g wiegenden Rübe, und ähnliche Zahlen geben auch Pellet (Bl. Ass. 17, 650) und Stoklasa (D. Z. 20, 1285) an. Da der Rohrzucker nach de Vries (Ö. 8, 878) das Hyaloplasma nicht, nach Pfeffer und Schulze (s. oben) nur unter Mitwirkung anderer Substanzen zu durchdringen vermag, so geht er in die Wurzel wohl schwerlich als solcher über, er scheint vielmehr hauptsächlich in der Form reducirenden Zuckers, sei es für sich, oder an andere Bestandtheile gebunden, zu wandern, und zwar (unter dem Einfluss des osmotischen Druckes, daher entgegen dem rein physikalischen Diffusionsgesetze) in der Richtung stets wachsender Concentration, d. i. durch die Blattnerven und Blattstiele hindurch in den Rübenkopf, und sodann in den Rübenkörper (Müller, L. V. 1, 248; de Vries, Ö. 8, 278; Corenwinder und Contamine, Z. 29, 783; Bellucci, C. 87, 572; Pellet, S. B. 16, 98); demgemäss fanden z. B. Corenwinder (C. r. 83, 1238; 87, 221) und Sostmann (Ö. 6, 342) im Blattparenchym und in den feinen Nervenenden 0,5 bis 0,7 Proc., in den Mittelnerven 1,23 bis 1,64 Proc., und in den Blattstielen 2,72 bis 3,62 Proc. reducirenden Zucker, dessen Zusammensetzung in den verschiedenen Perioden des Wachsthumes, und je nach der Lebhaftigkeit, mit der die Neubildung von Zellgeweben und die Athmung erfolgt, eine innerhalb gewisser Grenzen wechselnde ist (Lindet, A. a.

1900, 103; Z. 50, 281). Welchen Einflüssen die Rückbildung und Anhäufung des Rohrzuckers in der Wurzel zuzuschreiben ist, lässt sich zur Zeit nicht mit Bestimmtheit angeben. Nach DUBRUNFAUT sollte es in dieser Hinsicht von wesentlicher Bedeutung sein, dass das Rübenzellgewebe ein Medium von entschieden reducirender Beschaffenheit darstellt, da, wie auch HEINTZ (Z. 23, 916) bestätigte, von den 115 bis 150 ccm Binnenluft, die es in je 1000 g enthält, 33 bis 37 Proc. aus Kohlensäure und 63 bis 67 Proc. aus Stickstoff bestehen; doch lässt sich nicht recht einsehen, in wie fern diese Beschaffenheit mit der Ansammlung des Rohrzuckers zusammenhängt. Das Nämliche gilt für gewisse, übrigens höchst unwahrscheinliche Erklärungsversuche BRASSE's (A. a. 12, 305; N. Z. 17, 253). Nach DE VRIES (a. a. O.), GONNERMANN (Z. 48, 667 und 931), und anderen Forschern sind es Enzyme, die den Uebergang der Monosen in Rohrzucker vermitteln, und als auslösender physiologischer Reiz wirkt nach MAQUENNE die Höhe des osmotischen Druckes: dieser steigt nämlich während der Assimilation in den Blättern auf 13 bis 14 Atmosphären, und in Folge dieser Störung des Gleichgewichtes drängt der Blättersaft zur Wurzel, woselbst sein Invertzucker in Rohrzucker umgesetzt wird, dessen höheres Moleculargewicht nunmehr den osmotischen Druck in den Wurzelzellen sinken macht, und so ein weiteres Nachströmen des Blättersaftes begünstigt (J. fabr. 36, 51; C. r. 121, 834; Z. 46, 239).

Für den Fruchtzucker ist auch in der Rübe eine bestimmte Quelle nicht mit Sicherheit nachweisbar, und es ist keineswegs ausgeschlossen, dass auch hier an eine Umlagerung der Glykose in Fruktose unter dem Einflusse des Protoplasmas zu denken ist (LIPPMANN, Z. 39, 650). Ob, wie STOHMANN und DE VRIES (a. a. O.) annehmen, die Maltose eine Vorstufe des Rohrzuckers ist, und durch Verschiebung der Atomgruppen, und unter Wasserabspaltung, etwa gemäss der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O = H_2O + C_{12}H_{22}O_{11},$$

in diesen übergeht, muss vorerst gleichfalls dahingestellt bleiben. SCHEIBLER (Z. 23, 288; 24, 328) hat die Vermuthung ausgesprochen, das Dextran oder die Arabinsäure könnten Material zum Aufbaue des Rohrzuckers liefern, so dass also Zucker und Marksubstanz in nahem Zusammenhange stünden. Soweit indessen Beziehungen zwischen Zucker- und Markgehalt bekannt sind, erweisen sie sich (wie schon weiter oben erwähnt wurde) als sehr

verwickelter Natur (HOFFMANN, Chz. 27, R. 227). Der Zuckerreichthum der ganzen Rübe geht mit der Menge und Zahl der Gefässbündel parallel, und seine Erhöhung ist mit einer entsprechenden Vermehrung und Verstärkung der Gewebselemente verbunden; innerhalb der einzelnen Theile der nämlichen Rübe zeigen aber Zucker- und Markgehalt einen deutlichen Gegensatz, dessen Grad überdies mit der Individualität bedeutend variirt. Im Grossen und Ganzen ist der Zuckergehalt in den centralen Gegenden am höchsten, und nimmt mit dem fortschreitenden Alter der Gefässbündelkreise ab (PROSKOWETZ, Z. 38, 269; Ö. 18, 376 und 383).

Beginnt im zweiten Wachsthumsjahre der Rübe die Samenbildung, so kehren sich die oben beschriebenen Verhältnisse fast vollständig um: der Rohrzucker der Wurzel wird durch Enzyme, die nach BARBET (Z. 26, 765), CORENWINDER (C. r. 82, 168), und GONNERMANN (a. a. O.) niemals fehlen, invertirt, wodurch der osmotische Druck des Wurzelsaftes ansteigt und diesen zu den oberirdischen Organen abfliessen macht (MAQUENNE, Z. 46, 239), woselbst dann der Invertzucker in Stärke und andere Reservestoffe übergeht; jedoch verschwindet im Laufe dieser Vorgänge der Rohrzucker nicht vollständig aus der Wurzel, wie CORENWINDER, PÉLIGOT, und LEPLAY angaben (Z. 7, 367; 8, 345; 27, 20; 35, 223), vielmehr sind zu Ende der Vegetationszeit zuweilen noch 9 bis 10 Proc., meist 5 bis 6 Proc., und nur selten kleinere Mengen, bis zu 0,3 Proc. herab, vorhanden (PROSKOWETZ, Z. 37, 312; CLAASSEN, Z. 44, 385). Die Anwesenheit dieses Zuckers, und seine Erhaltung durch sorgfältiges und sachgemässes Ueberwintern der Rübe, ist nach STROHMER, STIFT, und BRIEM die Bedingung für die weitere Lebensfähigkeit der Wurzeln, die es unter günstigen Umständen ermöglicht, mehrjährige (bis fünfjährige) Rüben zu erzielen (Ö. 24, 806; 29, 502). Erfolgt das Ueberwintern nicht in der angedeuteten Weise, so wird, wie schon bei einjährigen Rüben, und besonders rasch, wenn sie erst in das „Treiben“ gerathen, ein Theil des Zuckers durch die Athmung aufgebraucht (vermuthlich nach vorheriger Inversion seitens eines Enzymes), und zugleich ein anderer, meist bedeutend grösserer, zu organischen Substanzen (Pentosen, Pentosanen?) abgebaut; eine weitere Vegetation der Rüben ist dann ausgeschlossen (STROHMER, Ö. 24, 685; 25, 589; 31, 933).

Zwischen den Mengen des Rohrzuckers und der mineralischen Bestandtheile der Rübe wie des Rohres scheint ein

gewisser Zusammenhang zu bestehen, der aber nur wenigen Grundzügen nach erforscht ist. DUBRUNFAUT's Angaben gemäss, die von LEPLAY (C. r. 95, 851; 99, 925 und 1030; Z. 33, 20), PELLET (Bl. Ass. 8, 87), und PETERMANN (Z. 40, 262) bestätigt wurden, enthalten die Rüben während ihrer ersten Wachsthumshälfte auf 100 Theile Zucker bis zehnmal mehr an organische Säuren gebundener Basen, als während der zweiten, und nehmen, behufs Bildung einer bestimmten Menge organischer Substanz, von Kalk, Magnesia, und Phosphorsäure einen fast constanten, von Kali, Natron, und Chlor aber einen, mit dem verfügbaren Vorrathe an diesen Stoffen wachsenden Procentsatz auf; die Asche zuckerreicher Rüben enthält mehr Kalium, Calcium, Magnesium, und Phosphorsäure als die zuckerarmer, hingegen weniger Natrium, Schwefelsäure, und Chlor. Die gegenwärtig zumeist angebauten zuckerreichen Rübensorten sind im Ganzen weit ärmer an Asche als die ehemals cultivirten geringwerthigeren, nicht nur was die Wurzeln, sondern auch was die Blätter anbelangt, obwohl wesentlich in diesen die überschüssigen, dem Boden entnommenen Mineralstoffe im Laufe der Vegetationsperiode abgelagert werden, so dass die Asche schliesslich oft 15 bis 16 Proc. der Blatt-Trockensubstanz beträgt (SCHNEIDEWIND und MÜLLER, C. 96, 1003 und Z. 52, 680; ANDRÉ, C. r. 133, 1011); die Blätter zuckerreicher Rüben enthalten nach PELLET (S. ind. 58, 103; Bl. Ass. 19, 1214) 70 bis 80, die zuckerarmer nur 40 bis 55 Proc. der gesammten Asche, in der nach STOKLASA (Z. B. 24, 564) die phosphorsauren Alkalien oft in bemerkenswerther Weise vorherrschen. Nach dem nämlichen Forscher besteht bei der Rübe die Asche zu etwa 70 Proc. aus Oxyden der Alkalien, während diese z. B. bei der Gerste nur 25 Proc. ausmachen, so dass STOKLASA (a. a. O.) und KOHN (L. V. 52, 315) dem Wurzelwerke der Rübe daraufhin einen „elektro-negativen Charakter" zusprechen, — wovon nach CZAPEK (L. V. 52, 467) freilich nur in übertriebener und ganz einseitiger Weise die Rede sein kann. Zur Bildung von 100 Kilo Zucker war für die, noch vor einem Vierteljahrhunderte üblichen Rübensorten nach GUNDERMANN (Z. 19, 24) und PELLET (A. a. 1879, 19; Z. 29, 926) die Aufnahme von im Mittel 18 kg mineralischer Stoffe nöthig, von denen 5 bis 6 kg auf Kohlensäure kamen, 1 bis 1,2 kg auf Phosphorsäure, 3 bis 4 kg auf Stickstoff, und 4 bis 5 kg auf Kali; dieses Verhältniss zwischen Zucker und Stickstoff, bezw. Stickstoff und Phosphorsäure, fanden auch HELLRIEGEL (Z. 36, 503 und 920;

43, 578) und PETERMANN (Z. 40, 262) bestätigt. Die heutigen zuckerreichen Rassen erfordern aber auf 100 Kilo Rohrzucker nach PELLET (S. ind. 58, 103; Bl. Ass. 19, 970 und 1214) nur mehr eine Aufnahme von 14 bis 15 kg Mineralsubstanz, und insbesondere ist die Menge der Kohlensäure und des Alkalis eine geringere geworden; auch nach HOFFMANN (Z. 54, 21) sind zur Erzeugung von 100 kg Zucker in Rüben von 15 Pol. durchschnittlich nur mehr 1,18 kg Phosphorsäure, 2,64 kg Stickstoff, und 2,44 kg Kali erforderlich. Derartige Befunde dürfen übrigens keinesfalls als allgemein und unter allen Verhältnissen gültige, noch weniger als auch auf andere Pflanzen übertragbare betrachtet werden (HANAMANN, Ö. 8, 812; WILFARTH, Z. 49, 645); für das Zuckerrohr z. B. gelten nach PELLET (a. a. O.) völlig andere Zahlen, und mit einziger Ausnahme des Stickstoffes bedarf dieses nur etwa der Hälfte der oben angeführten mineralischen Nährstoffe, deren Entnahme aus dem Boden und Vertheilung in der Pflanze auch in ganz abweichender Weise erfolgt (SPRANKLING, Pr. S. 18, 196).

Ueber den Antheil, der den einzelnen Aschenbestandtheilen an der Zuckerbildung zukommt, lässt sich nur wenig Bestimmtes aussagen, um so mehr, als die Kenntnisse in dieser Richtung überhaupt noch sehr vieles zu wünschen übrig lassen, besonders auch was die Rolle der theilweisen Ersetzbarkeit und der gegenseitigen Beeinflussung betrifft (SCHNEIDEWIND und MÜLLER, C. 96, 1003; Z. 46, 369). Unentbehrlich für alle Stadien der allgemeinen Entwickelung, mindestens jener aller höheren Pflanzen, sind, nach übereinstimmendem Urtheile fast sämmtlicher Forscher, Kalium, Eisen, Magnesium, Stickstoff, Phosphor, und Schwefel; über die Wichtigkeit des Calciums, Magnesiums, und Chlors, sowie über die Bedeutung aller der genannten Einzelstoffe für bestimmte pflanzliche Functionen, gehen jedoch die Meinungen noch aus einander.

Das Kalium ist nach NOBBE (L. V. 13, 369), RAUMER (L. V. 29, 276), LÜPKE (L. J. 17, 887), DEHÉRAIN und BRÉAL (A. a. 9, 58), ASCHOFF (L. J. 19, 113), BOKORNY (Chz. 18, 21), WILFARTH (Z. 51, 323), SEISSL und GROSS (Chz. 26, R. 202), u. A., zur Bildung der Stärke und ähnlicher Kohlenhydrate erforderlich, ferner zur Translocation der Stärke und der Zuckerarten (NOBBE, a. a. O.; BARTH, C. 94b, 130; MAYER, C. 1901, 1108), zur Regelung der Transpiration (PALLADIN, Bot. 10, 179), zur Bildung des Chlorophylls (STOKLASA, Z. B. 23, 500), zur Bindung des Chlors

(s. unten), der Salpeter- und Phosphorsäure (STOKLASA, Z. B. 24, 564), und vielleicht auch zur Polymerisation von Aldehyden (MICHAEL und KOPP, B. 12, 2091 und Bl. II, 31, 434; WURTZ, C. r. 88, 434). Der Gehalt edler Rübensorten an Kali ist, wie schon oben erwähnt, weit geringer als jener der früheren minderwerthigeren (SCHNEIDEWIND, Z. 52, 676), auch kommt, wie schon HELLRIEGEL (Z. 42, 592) feststellte, das verfügbare Kalium nur quantitativ beschränkt zur Geltung; nach WILFARTH und WIMMER (Z. 53, 26 und 32) steigert ein 0,8 Proc. überschreitender Kaligehalt der Rübe ihren Zuckergehalt nicht weiter, und dieser bleibt auch bei 0,8 bis 0,5 Proc. annähernd constant, sinkt aber unterhalb 0,5 Proc. Kaligehalt stark und rasch.

Das Eisen ist zwar anscheinend weder, wie man früher annahm, ein Bestandtheil des Chlorophylls, noch betheiligt es sich unmittelbar bei dessen Bildung, wo es aber mangelt, ist eine normale Function des Plasmas unmöglich, und zwar sowohl bei höheren als bei niederen Pflanzen (BOUSSINGAULT, C. r. 74, 1356; MOLISCH, Chz. 16, 863 und C. 95, 494), vielleicht abgesehen von einigen Gattungen Pilzen (WEHMER, Bot. 13, 257; MOLISCH, Chz. 19, R. 373; BENECKE, Bot.-Ztg. 56, 83 und Jahrb. f. Bot. 28, 487); STOKLASA erklärt dies daraus, dass Eisen zu den integrirenden Componenten aller Zellkerne gehöre (C. r. 127, 282; C. 98b, 670), während SPITZER (Pf. 67, 615), SACHAROFF (Chz. 22, R. 321), LÉPINOIS (J. ph. VI, 9, 49), SARTHOU (J. ph. VI, 11, 583), LOEW, ASO und SAWA (C. 1902b, 1057), ASO und POZZI-ESCOT (C. 1903, 343), u. A., es als unentbehrlich für Bildung und Function aller Enzyme ansehen, namentlich aber der „die Ermüdungs- und Hemmungs-Stoffe“ beseitigenden Oxydasen und Peroxydasen. Nach SIMON (Bl. II, 29, 1) ist sogar jedes Enzym als Complex eines Albuminoides und eines, die wesentliche Rolle spielenden „Cofermentes“ anzusehen, zu dessen wichtigsten Bestandtheilen neben Alkalien Eisen und Mangan (s. unten) gehören, ja TRILLAT geht so weit, umgekehrt Eisen und Mangan als „metallische Enzyme“ zu bezeichnen (C. r. 137, 922; 138, 94).

Die Magnesia, die sich nach MOLISCH und nach BENECKE (a. a. O.) selbst für die niedrigsten Pilze als unbedingt erforderlich erweist, deren Functionen aber theilweise mit denen des Kalkes (s. unten) auf das engste verknüpft sein dürften (LOEW, L. J. 31, 561; C. 1902b, 397; SEISSL und GROSS, C. 1903b, 56), ist die gewöhnliche Trägerin der Phosphorsäure in den Samen, den Zellkernen, und den Chlorophyllkörnern, und wirkt (als Phosphat)

bei der Synthese des Nucleïns, Plastins, Lecithins, u. s. f., mit (LOEW, C. 92 b, 248; L. V. 41, 467; SESTINI, C. 91, 46; BENECKE, Chz. 19, R. 70 und Jahrb. f. Bot. 28, 487); bei der Bildung der Kohlenhydrate, des Eiweisses, und des Chlorophylls, beim Transporte der Stärke und der Gerbsäuren, sowie bei der Einlagerung der Reservestoffe scheint sie ebenfalls betheiligt zu sein (RAUMER, a. a. O.; ETTI, M. 10, 650; MAGERSTEIN, C. 88, 112; HELLRIEGEL, Z. 36, 336; BOKORNY, Pf. 97, 134).

Die Phosphorsäure dient zum Aufbaue des Eiweisses, zu seinen Umbildungen und Transporten (LOEW, C. 91 b, 127 und L. V. 41, 467; IWANOW, Bot. 20, 366; ZALESKI, Bot. 20, 426), in letzterer Hinsicht namentlich in Form des Calciumsalzes, das in zuckerhaltigen und pflanzensaure Alkalien führenden Pflanzensäften leicht löslich ist (VAUDIN, C. r. 121, 362); sie dient ferner zur Ernährung des Zellkernes, die wieder Wachsthum und Theilung der Zellen bedingt (LOEW, a. a. O.), ferner zur Bildung des Lecithins und Nucleïns, und damit auch des Chlorophylls und der Zellsubstanz der grünen Blätter, zur Anreicherung der Samen mit Reserveeiweiss, das bei der Keimung wieder verbraucht wird, u. s. f. (STOKLASA, Chz. 18, 1514; H. 25, 398; B. 29, R. 304 und 2761; POSTERNAK, Chz. 27, 772; GRÉGOIRE, S. B. 32, 239). Der Uebergang der Phosphorsäure in organische Bindung erfolgt nach STOKLASA oft mit erstaunlicher Geschwindigkeit; Rüben von 30 Tagen enthalten z. B. 85 Proc. des gesammten Phosphorsäuregehaltes in den Blättern, und hiervon 90 Proc. und darüber in Form von Lecithinen, und solche von 60 Tagen führen die für ihre ganze Entwickelung nöthige Phosphorsäure in den Blättern aufgespeichert, und zwar mindestens zu 70 bis 75 Proc. in Gestalt von Lecithinen (Z. B. 24, 500 und 563). Ob die Phosphorsäure, wie POSTERNAK behauptet (Chz. 24, R. 139 und 27, 880; C. r. 137, 202), theilweise auch an Formaldehyd gebunden wird, bleibt vorerst fraglich.

Schwefel und auch Stickstoff bilden wesentliche Bestandtheile des Eiweisses (RAUMER, a. a. O.; ASCHOFF, a. a. O.; EFFRONT, Mon. IV, 8, 561), und sind für die Entwickelung der Albuminate und des Chlorophylls durchaus erforderlich (WILFARTH, Z. 49, 648); auf welchem Wege die Angliederung des Schwefels erfolgt, ist unbekannt, für den Stickstoff dürften, wie schon weiter oben erwähnt, Oxyaminosäuren und amidirte Kohlenhydrate zu den Zwischenstufen gehören. Was die Beziehungen zwischen den Functionen des Stickstoffes, der Phosphorsäure, und des Kalis

anbelangt, so ist für Rübe und Kartoffel einiges Nähere bekannt (WILFARTH, Z. 51, 323, 641 und 993; GODLEWSKI, Chz. 25, R. 167): fehlt es an Kali, so wird viel Blattwerk, und eine kleine, zu Zersetzungen sehr geneigte, an Zucker bezw. Stärke arme Wurzel gebildet; fehlt es an Phosphorsäure, so wird eine kleine, aber relativ Zucker- bezw. Stärke-reiche Wurzel producirt; fehlt es an Stickstoff, so ist die Wurzel ebenfalls klein, aber von normalem und oft mehr als normalem Zucker- bezw. Stärke-Gehalte. Ebenso entwickelt eine mit viel Stickstoff und wenig Kali ernährte Rübe viele Blätter, aber nur eine kleine, krankhafte, sehr zuckerarme Wurzel, während diese, wenn auch nur wenig Stickstoff zur Verfügung steht, zwar klein bleibt, aber gesund und ziemlich zuckerhaltig ausfällt.

Der Kalk kann nach einigen Forschern auch von höheren Pflanzen, nach WEHMER (Bot. 13, 257), MOLISCH (Chz. 19, 1552 und R. 373), und BENECKE (a. a. O.) aber nur von manchen Algen und vielen Pilzen und Bacterien entbehrt werden. Functionen des Kalkes, angeblich zumeist in Gestalt einer Calcium-Proteïn-Verbindung, sind: die Mithülfe beim Aufbaue der Zellkerne und des Chlorophylls (PALLADIN, C. 91 b, 665; LOEW, Chz. 22, R. 160 und C. 99 b, 671; ASO, C. 1902 b, 1419; BOKORNY, Pf. 97, 134); die Bildung der Zellmembranen (RAUMER, a. a. O.; PRIANISCHNIKOFF, L. V. 45, 247), sowie der Lignocellulose und der incrustirenden Substanzen der Skelette, die daher z. B. bei der Rübe 2 bis 2,2 Proc., (d. i. 70 bis 75 Proc. der Reinasche) an Calciumoxyd aufweisen (STOKLASA, Z. B. 23, 303 und 24, 564; Chz. 26, R. 60); die Translocation der Kohlenhydrate, namentlich in den Blättern (KOHL, C. 90, 397; LOEW, a. a. O.); die Intact-Erhaltung des Eiweiss-Vorrathes der verschiedenen Zellen (BALICKA, Chz. 27, R. 87); die Ausübung eines specifischen Reizes auf die Thätigkeit und die Entwickelung der Wurzeln (BRUCH, Ö. 31, 897); endlich häufig, jedoch nach LOEW und nach BRUCH (a. a. O.) nicht allgemein, die Ausgleichung schädlicher Wirkungen seitens überschüssiger Magnesia, sowie die Abscheidung der Oxalsäure und anderer, die Lebensvorgänge des Plasmas und die Thätigkeit der Enzyme nachtheilig beeinflussenden Säuren (SCHIMPER, C. 90 b, 883; MOLISCH, Chz. 19, 1552; AMAR, C. r. 136, 901); jedoch ist es nicht ausgeschlossen, dass unter Umständen auch umgekehrt überschüssig vorhandener und daher unnützer Kalk durch Oxalsäure als Calciumoxalat abgeschieden wird (AMAR, C. r. 137, 1301). Nach BERTRAND und MALLÈVRE (C. r. 120, 110), MORACZEWSKI (Pf. 69,

32), Groom (Chz. 20, R. 156), und Stoklasa (Z. B. 23, 303) fördert der Kalk auch in ganz positiver Weise Bildung, Secernirung, und Wirksamkeit fast aller Arten Enzyme.

Das Mangan ist nach Bertrand (C. r. 124, 1032 und 1355), Villiers (C. r. 124, 1349), Sarthou (J. ph. VI, 11, 583), Vitali (Chz. 25, R. 212), Loew, Aso und Sawa (a. a. O.), Aso und Pozzi-Escot (C. 1903, 343), Simon (Bl. VI, 29, 1), Trillat (C. r. 137, 922; 138, 94), u. A., neben dem Eisen (s. oben), oder auch allein, das „activirende Element“ zahlreicher Enzyme, besonders der Oxydasen und Peroxydasen, und deshalb für alles pflanzliche Leben von hoher Wichtigkeit. Schlagdenhauffen und Reeb halten es auch für einen Bestandtheil vieler Lecithine (C. r. 135, 205).

Das Chlor besitzt nach Nobbe (a. a. O.), an Kalium oder Calcium gebunden, grosse Bedeutung für die Wanderungen der Stärke und Zuckerarten; nach Farsky (Ö. 26, 214) und Stoklasa (Z. B. 23, 303 und 24, 564; Chz. 26, R. 60) fördert es auch in hohem Maasse die Umbildung der löslichen Kohlenhydrate zu Pentosanen, Hemicellulosen, Cellulosen, Ligninen, und ähnlichen Componenten der Rohfaser.

Von sonstigen Aschenbestandtheilen ist noch das Natrium zu erwähnen; für die meisten Pflanzen scheint es nur unter besonderen Umständen von mässigem, meist indirectem Nutzen zu sein, indem es mangelndes Kalium bis zu einem gewissen Grade ersetzt, und die Aufnahme von Phosphorsäure, Salpetersäure, u. s. f. in Gestalt leicht löslicher Salze fördert (Briem, Ö. 28, 4; Stoklasa, Z. B. 24, 564; Schröder, C. 99, 693; Schneidewind, Z. 52, 676; Wilfarth und Wimmer, Z. 53, 28). Die Rübe, als ursprüngliche Strandpflanze, enthält stets relativ grosse Mengen Natriumsalze, dagegen nimmt das Zuckerrohr, selbst wenn es auf so stark Natrium-haltigem Boden wächst, dass es in Folge dessen schliesslich abstirbt, immer nur ganz vorwiegend Kaliumsalze auf (Tervooren und van der Jagt, D. Z. 28, 1289).

Der Kieselsäure kommt nach Sachs einige Bedeutung für Entwickelung und Ausbildung der Zellmembranen zu (Ö. 28, 4).

IV. Ueber die physiologische Bedeutung der Zuckerarten.

Weiter noch als über die Functionen der Zuckerarten im pflanzlichen Leben, gehen die Ansichten über deren Rolle und Bedeutung beim thierischen Stoffwechsel aus einander; die

Schwierigkeiten der physiologischen Fragestellung und der physiologisch-chemischen Methoden, die Verschiedenheiten im Verhalten der einzelnen Classen des Thierreiches, endlich die in der Individualität der Versuchsobjecte begründeten Abweichungen, lassen es erklärlich erscheinen, dass häufig selbst bezüglich principiell wichtiger Grundlagen die Ergebnisse der Forschungen und die Deutungen dieser Ergebnisse keineswegs übereinstimmen, ja nicht selten sogar zu ganz entgegengesetzten Schlussfolgerungen führen.

Als zweifellos feststehend kann es betrachtet werden, dass die weitaus meisten Zuckerarten und die ihnen nahestehenden Kohlenhydrate vom thierischen Organismus rasch und in grossen Mengen resorbirt werden (RUBNER, Biol. 15, 192); im Allgemeinen (Näheres s. unten) wirken sie hierbei eiweisssparend, d. h. sie bewahren durch ihre eigene Verbrennung das dem Körper angehörige oder zugeführte Eiweiss bis zu einem gewissen Grade vor dem Zerfalle, und erweisen sich in dieser Hinsicht den Fetten mindestens gleichwerthig, vielleicht sogar überlegen (RUBNER, a. a. O.; MUNK, Pf. 58, 309 und C. 96, 719; NOORDEN und KAYSER, C. 93b, 97); im Zusammenhange hiermit scheint es zu stehen, dass sie nach HEGAR und PUGLIESE (C. 98, 267) die Ausfuhr der Phosphorsäure, besonders in Form von Calcium- und Magnesium-Phosphat, und nach GARCIA (H. 17, 543 und 570) die Ausfuhr von Stickstoff, besonders in Gestalt von Diaminen, in erheblichem Maasse herabsetzen, und desgleichen in relativ hohem Grade vermindernd auf die im Darmcanale stattfindende Eiweissfäulniss wirken, — ohne jedoch hierdurch etwa eine schlechtere Ausnutzung des Eiweisses zu bedingen (SCHMITZ, H. 19, 378; LAAS, H. 10, 223; MUNK, Pf. 58, 309; WICKE und WEISKE, H. 21, 64; PUGLIESE, C. 97b, 620; SIMNITZKI, H. 39, 99).

Schon der Magen resorbirt, wie MERING (C. 93b, 659), SEGALL (Chz. 13, R. 287), TAPPEINER, AUREP und BRANDL (Biol. 29, 277), HENSAY (C. 1901b, 698), u. A. zeigten, grosse Mengen Glykose, Maltose, Rohrzucker, und Milchzucker, und zwar zumeist unter Wasserabscheidung in den Magen (STRAUSS, C. 96, 931); die hierdurch bedingte Wasserentziehung kann, wenn kleinen Thieren, z. B. Kaninchen, grosse Zuckermengen verabreicht werden, Blutstauungen, und heftige, bis zur Durchlöcherung und Zerreissung der Schleimhäute gehende Reizwirkungen im Gefolge haben (DUCLERT und SÉNÉQUIER, A. a. 1901, 209). Bei Anwendung verdünnter wässeriger Lösungen ($c = 4$ bis 5 Proc.) erweist sich

die Resorption nur als gering, dann steigt sie mit wachsender Concentration (bis etwa $c = 20$), und bleibt von da ab (für $c = 20$ bis 40) beinahe constant; sie ist also kein einfacher physikalischer, etwa rein endosmotischer Process, und erklärt sich auch nicht allein aus dem Bestreben des Körpers, den osmotischen Druck des Magensaftes möglichst constant zu erhalten, — obwohl eine weitgehende Mitwirkung solcher physikalischer Einflüsse nach KOEPPE (C. 96 b, 937), NAGANO (Pf. 90, 389), und PFEIFFER (Bioch. 1, 191) unbedingt statt hat —, vielmehr müssen, wie bei fast allen Vorgängen der Absorption, Ausscheidung, Translocation, u. s. f., auch noch specifische active Betheiligungen der betreffenden Organe angenommen werden, die nicht selten auf ganz andere Ergebnisse abzielen, als auf die nach den gewöhnlichen physikalischen Regeln zu erwartenden (HAIDENHAIN, Pf. 56, 579; OVERTON, Z. Ph. 22, 192). In völlig anderer Weise als gegenüber den gebräuchlichen todten Membranen reagiren daher die Zuckerarten gegenüber den Wänden des Magens (HÖBER, Pf. 70, 624; 74, 225 und 246; 86, 199), und wieder anders als diese verhalten sich die Wandungen des Darmes, der Bauchhöhle, der Blase (MOSSO und GÄBELEIN, Chz. 21, R. 106), u. s. f.; namentlich erleiden isotonische Lösungen verschiedener, aber auch der nämlichen Zuckerarten, diesen verschiedenen Membranen gegenüber sehr ungleiche Veränderungen, die vermuthlich damit zusammenhängen, dass die directe Permeabilität für Zucker innerhalb relativ weiter Grenzen variirt, wenngleich sie nach absolutem Maasse stets äusserst gering bleibt (OVERTON, a. a. O.; ROTH, C. 99, 299), sowohl bei plasmatischen Massen, als auch bei Geweben, Muskelfasern, sowie, — entgegen GRYNS (Pf. 63, 86) —, bei den rothen Blutkörperchen (LAU, Diss. 1901). Die Resorption seitens des Magens wird nach den oben genannten Forschern durch Alkohol ganz ausserordentlich beschleunigt und erhöht, z. B. bei Zusatz von 20 Proc. um das Fünffache, und ähnlich wirken auch Kochsalz, Senföl, Pfefferminzöl, und Pfeffer, nicht aber die sogen. Bitterstoffe (SCANZONI und FARNSTEINER, Biol. 32, 261; 33, 475). Gummi, Schleim, und Stärke erweisen sich als hemmend, um so mehr, als letztere im Magen überhaupt nur zum kleinsten Theile in Glykose übergeht (SEEGEN, Pf. 40, 38), während diese Umwandlung im Darme leicht und vollständig erfolgt.

Der Darm, insbesondere der obere Theil des Dünndarmes, bildet die Hauptstätte der Verdauung, producirt selbst Enzyme aller Art, und reizt nach PAWLOW auch andere Organe (Leber,

Pankreas) reflectorisch zur Abscheidung von Secreten und Enzymen an; auch die Stärke wird von ihm energisch hydrolysirt, und der Traubenzucker so rasch resorbirt, dass er gewöhnlich als solcher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann (Rubner, a. a. O.; Röhmann, Pf. 41, 411). In ähnlicher Weise verhält sich der Darm auch gegen andere Zuckerarten, und zwar werden in der Regel nur Monosen resorbirt, bei sehr reichlichen Darbietungen von Disacchariden aber auch Antheile von diesen (Reid, J. of phys. 26, 427; Weinland, Biol. 38, 16; Pautz und Vogel, Biol. 32, 304); beschleunigt wird der Vorgang durch kleine Mengen der oben erwähnten Reizmittel (Scanzoni, Biol. 33, 462), verlangsamt, wenn man die Lösungen nicht per os einführt, sondern durch Klysma (Reach, C. 1902, 824). Die Resorption ist jedoch auch im Darme ein sehr verwickelter Process, dessen Einzelheiten der Erklärung noch grosse Schwierigkeiten bieten, namentlich was die Complication der osmotischen und Diffusions-Vorgänge betrifft (Nagano, a. a. O.; Cohnheim, H. 33, 9). Die Diffusion soll nach Cohnheim, im Gegensatze zu todten Membranen, bei lebenden höheren Thieren nur nach einer Richtung erfolgen, nämlich vom Darmlumen zur Blutbahn, bei niederen (z. B. Echinodermen) aber nach beiden Richtungen; bei hoher Concentration der Lösungen (von etwa 10,5 Proc. Glykose an) überwiegt ihre Intensität die der Resorption, bei niedriger (von etwa 7,5 Proc. an) tritt der umgekehrte Fall ein. Beachtenswerth ist auch, dass nach Rubner und Röhmann (a. a. O.) aus concentrirter Glykoselösung ($c = 5$ bis 6) mehr Traubenzucker aufgenommen wird als aus verdünnter, und dass sich auch die Geschwindigkeit des Vorganges keineswegs dem Diffusionsvermögen proportional zeigt, denn aus Lösungen von je einem Theile Glykose und Natriumsulfat ist z. B. die erstere schon völlig verschwunden, wenn vom letzteren, an und für sich diffusionsfähigeren Salze noch grosse Mengen unverändert vorhanden sind. Häufig wird auch aus Zuckerlösungen der Zucker viel rascher resorbirt als das Wasser, und zwar sowohl im Darme als auch im Magen (Penzoldt, C. 95, 287), so dass nach Genuss von Nahrung, die nicht mindestens 10 Proc. Kohlenhydrate enthält, der Nachweis von Zucker in der Regel schon nach kürzester Zeit auf keine Weise mehr möglich ist (Fermi, C. 1901 b, 1355).

Albertoni, der eingehende Studien über die in Magen und Darm stattfindende Resorption anstellte (Bioch. 1, 312), fand zwischen den Gesetzen letzterer und jenen des osmotischen

Druckes nicht den erwarteten näheren Zusammenhang. So z. B. erfolgt die Resorption auch bei Einführung hypertonischer Lösungen anfangs stets sehr rasch, und unter einer Zunahme des osmotischen Druckes im Blute, die namentlich bei Milchzucker (wohl in Folge seiner schwierigeren Verbrennung) längere Zeit hindurch anhält; Glykose und Rohrzucker werden unter allen Umständen stärker und rascher resorbirt als Milchzucker, und aus hypertonischen Lösungen stets stärker und rascher als aus iso- und hypotonischen; dabei bleibt im Darme immer eine hypotonische Flüssigkeit zurück, während sich die Concentration des Blutes in sehr wechselnder Weise verändert, um so mehr, als bei Einführung grösserer Zuckermengen nicht selten die Alkalität erheblich sinkt, und vermehrte Ueberführung löslicher Stoffe in den Harn statt hat, wie dies betreffs des Ammoniaks, der Hippursäure, u. s. f., auch schon LEWIN (C. 1901, 1297) bemerkte.

RÖHMANN und NAGANO fanden, auch bei der nämlichen Thierart, merkliche Unterschiede im Verhalten gegen Monosen und höhere Saccharide, und gegen einzelne Arten von diesen (Pf. 90, 389; 95, 533 und 603). Erwachsene Hunde z. B., deren Dünndarm Glykose- oder Galaktose-Lösung von 5 bis 6 Proc. rasch und völlig resorbirt, nehmen aus zweiprocentiger Rohrzucker-Lösung nur langsam 75 Proc., aus fünfprocentiger Maltose-Lösung (weit langsamer) 70 Proc., und aus einprocentiger Laktose-Lösung (noch viel langsamer) höchstens 40 Proc. des Zuckers auf, und zugleich eine Menge Wasser, die mit der Concentration der Lösung, und mit der Natur des Zuckers variirt, am grössten aber stets beim Milchzucker ist. Die Darmschleimhaut giebt nur wenig Enzyme an den Darmsaft ab, so dass dieser den Rohrzucker bloss etwas hydrolysirt, die Laktose aber gar nicht; hingegen wird Laktose ein wenig, und Rohrzucker sowie Maltose in fünfprocentiger Lösung fast vollständig, und zwar schon vor der Resorption, von der Darmschleimhaut selbst gespalten, offenbar mittelst ihrem Protoplasma angehöriger Enzyme; die Schleimhaut des Jejunums resorbirt hierbei, unter sonst gleichen Verhältnissen, mehr Zucker und weniger Wasser als die des Ileums, und vollzieht die Aufnahme der Disaccharide auch rascher, aber doch stets langsamer als jene der Monosen.

Vom Darme aus gehen die Zuckerarten nicht (wie die Fette) durch den Ductus thoracicus, sondern durch das Pfortadersystem und die Leber zum Herzen, indem ihre wässerigen Lösungen die Wandungen der die innere Darmfläche umspinnenden Blutcapil-

laren durchdringen, und so direct in das Blut gelangen (Bunge), in dem ihr Auftreten, als Folge zuckerhaltiger Mahlzeiten, zuerst wohl Magendie (C. r. 23, 189) sowie Bernard und Barreswil (C. r. 27, 514) nachwiesen; nur nach Einführung abnorm grosser Mengen wässeriger Zuckerlösungen treten, z. B. bei Hunden und Kaninchen, geringe Antheile des Zuckers auch unmittelbar in den Chylus über, der dann 0,1 bis 0,2 Proc. von ihnen enthalten kann (Ginsberg, Pf. 44, 306; Munk und Rosenstein, C. 91, 713). Bei Menschen und grösseren Säugethieren werden, nach Bunge, dem Blute im Laufe eines Tages 500 bis 1000 g Traubenzucker vom Darme aus zugeführt, und wandern aus dem Blute, in Gestalt relativ concentrirter Lösungen, durch die Capillarwände jenen Geweben zu, die Traubenzucker zur Arbeitsleistung verbrauchen, oder ihn in Gestalt von Glykogen oder Fett aufspeichern; da nämlich der Zuckergehalt des Blutes z. B. beim Menschen 0,15 oder höchstens 0,20 Proc. nicht überschreitet, ferner an Glykogen nicht mehr als etwa 150 g (= 10 Proc.) in der Leber, und eben so viel in den Muskeln, zusammen also ungefähr 300 g abgelagert werden können, so muss Zucker, so weit er nicht anderweitig verbraucht wird, die Form eines Reservestoffes annehmen, vermuthlich die des Fettes, das wieder in Glykose zurückverwandelt wird, sobald das Glykogen nicht ausreichen sollte, um das Blut mit der erforderlichen Menge Traubenzucker zu versehen (s. unten).

Im Blute sind Glykose (und auch andere Zuckerarten) vermuthlich nicht, wie etwa Kochsalz oder Harnstoff, in freiem Zustande vorhanden, sondern in gebundener Form (Henriques, H. 23, 244; Kolisch und Stejskal, C. 98, 686; Bing, Chz. 22, R. 189; Pflüger, Pf. 96, 385; Löwi, Bioch. 1, 400; Lépine, Bioch. 1, 513); nach Löwi sind Eiweiss und Lecithin, nach Langstein (M. 24, 445) auch die Blutglobuline die Bindekörper, und wenn keine abnormen Mengen Kohlenhydrate eingeführt werden, reichen diese vielleicht aus, um sämmtlichen Zucker des Blutes festzuhalten, und nur allmählich oder unter stufenweisem Abbaue an die Organe abzugeben, die ihn verbrauchen, z. B. an die Leber. Es steht vielleicht hiermit in Zusammenhang, dass die Bindung der verschiedenen Zuckergruppen keine gleichmässig feste zu sein scheint; bei hungernden Kaninchen nimmt z. B. die Menge der Hexosen-Gruppen im Blute (und auch im Muskel- und Leber-Eiweiss) rasch und stark ab, die der Pentosen-Gruppen aber kaum merklich (Blumenthal, Bioch. 1, 633).

Ebenso wie die Glykose werden auch die Fruktose, der Invertzucker, und die Galaktose im Darm unverändert resorbirt (Röhmann, Pf. 41, 411; Voit, Biol. 28, 245), desgleichen die Mannose (Loew und Tsuji, L. V. 45, 433), und zwar findet nach Nagano (Pf. 90, 389) beim Hunde die Resorption rascher statt als die der Glykose und Fruktose, und diese wieder rascher als jene der Mannose; die Assimilation letzterer, die merklich purgirend wirkt, erfolgt nach Cremer (Biol. 29, 184; C. 92b, 884) nur zu einem kleinen Theile, während der grössere in den Harn übergeht, nach Loew, sowie nach Neuberg und Mayer (H. 37, 530) ist sie jedoch ebenso vollständig wie die des Traubenzuckers. Sorbinose wird nach Cremer (a. a. O.) und Voit (C. 97b, 868), Formose nach Münch (H. 29, 493), Glykoheptose nach Wohlgemuth (H. 35, 568) zur weitaus grössten Menge sofort im Harne wieder ausgeschieden, und gelangt vielleicht nur bei Hungerthieren bis zu einem gewissen Grade zur Verwerthung; wie und wo jedoch im Körper der Abbau derartiger Substanzen stattfindet, die, wie auch z. B. die Chondroitinschwefelsäure, von den Secreten des Magens, Darmes, und Pankreas nicht angegriffen werden (Kellner, C. 1902, 1020), ist bisher völlig ungewiss. Ueber das Verhalten der Pentosen und Methylpentosen, sowie über jenes der weiter oben genannten Zuckerarten, und einiger ihrer Derivate bei der Injection s. unten.

Die rasche Assimilation grösserer Mengen Glykose, Maltose, und Rohrzucker bewirkt nach Albertoni (C. 89, 608; 91b, 44; 92b, 623; 1902, 59), Harley (B. 26, R. 898), und Bergström (C. 1902b, 945) starke Erhöhung der Pulsfrequenz, des Respirationsquotienten, und des Blutdruckes, in Folge vermehrter systolischer Thätigkeit des Herzens; die Blutgefässe erweitern sich, es tritt Volumzunahme der Organe ein, und die in der Zeiteinheit in Umlauf gesetzte Blutmenge kann bis zum Doppelten der normalen anwachsen. Die genannten Zucker sind also nicht nur für die Ernährung wichtig, sondern auch für die Anregung und Erhaltung anderer Functionen, besonders hinsichtlich der Herzthätigkeit. Fruktose und Milchzucker steigern den Blutdruck ebenfalls, erhöhen aber die Temperatur nicht, und vermindern die Pulsfrequenz, vermuthlich in Folge einer specifischen Wirkung auf den Hemmungsapparat des Herzens. Die Assimilations-Grenze bei Genuss übermässiger Mengen Glykose, Fruktose, Invertzucker, Galaktose, Mannose, Maltose, Isomaltose, Milchzucker, und Rohrzucker ist für verschiedene Indi-

viduen, und auch für die verschiedenen Zuckerarten, eine sehr wechselnde, und hängt nach HÉDON (C. r. 130, 265) auch mit der Höhe des Moleculargewichtes und mit der Grösse des osmotischen Druckes zusammen; übersteigt die Menge der Zucker die Aufnahmefähigkeit des Organismus, so werden sie zum Theile unverändert in den Harn übergeführt, zum Theile in Gestalt von Producten unvollständiger Oxydation, — nach MAYER (Bioch. 1, 88 und 380) z. B. Glykuronsäure (?), Zuckersäure, Oxalsäure —, abgeschieden; häufen sich letztere in freiem Zustande an, so können sie unter Umständen Intoxication, Herzschwäche, und Tod herbeiführen, wie dies HILDEBRANDT beobachtete (H. 35, 141), als er grössere, normaler Weise aber unschädliche Zuckermengen an bloss mit „saurem Futter“ (Hafer) ernährte Kaninchen verfütterte, ohne ihnen gleichzeitig ein Alkali (z. B. Calciumcarbonat) darzureichen. In der Regel werden Milchzucker und Galaktose am leichtesten ausgeschieden, Glykose, Isomaltose, und Rohrzucker schwieriger, und Fruktose nur sehr wenig oder gar nicht (WORM-MÜLLER, Pf. 34, 576; VOIT, Biol. 29, 147; CREMER, Biol. 29, 484). ROSENFELD (Chz. 24, R. 58) sah in Procenten der verfütterten Zuckerarten ceteris paribus in den Harn übergehen: bei Glykose 6 Proc., bei Mannose 21 bis 25 Proc., bei Galaktose bis 70 Proc., während der Rest zu Glykogen umgewandelt wurde; Galaktose-Pentacetat wurde in geringer Menge abgeschieden wie Galaktose, Sorbit zu 5, Mannit zu 40 bis 50, Dulcit zu 60 Proc., diese jedoch ohne, oder nur unter sehr geringer Glykogenbildung, so dass die Art ihres Abbaues fraglich bleibt. MIURA (Biol. 32, 281) verabreichte an gesunde Menschen 345 bis 350 g Glykose, 300 g Fruktose, 80 g Maltose, 450 g Laktose, und 320 g Saccharose, wobei binnen drei Stunden 0,94, 0,59, 0, 0,13, und 1,08 bis 2,51 Procent dieser fünf Zucker im Harne wieder erschienen; die Saccharose wurde als solche vorgefunden, und war nach sechs Stunden auch noch spurenweise im Speichel bemerklich, während von den 0,94 Proc. Glykose auf die erste Stunde 0,84 kamen, auf die zweite 0,10, und auf die dritte 0; wurden dieselben Zuckermengen an Hunde verfüttert, so erschienen binnen drei Tagen im Harne 6,89 Proc. Glykose (5,12 + 1,20 + 0,67), 0 Fruktose, 2,82 Proc. Maltose (als solche), 2,06 bis 4,49 Proc. Laktose (als solche), und 0,24 bis 8,38 Proc. Saccharose (zum Theile in Form von Invertzucker). Bei Menschen variirt die Assimilationsgrenze übrigens nach GREENFIELD (Bioch. 2, 108) in hohem Grade mit dem Alter, und beträgt für Kinder von zwei Jahren etwa

0,48, für Kinder von sechs Jahren 2,28, und für Erwachsene 2,8 g auf das Kilo Körpergewicht.

Analog wie bei der Eingabe per os verhalten sich nach ALBERTONI (a. a. O.) Glykose, Maltose, und Milchzucker auch beim Injiciren in die Venen, wobei hauptsächlich der Respirationsquotient stark ansteigt (HARLEY, a. a. O.); auch die Zusammensetzung der Blutgase wird verändert, vermuthlich weil der Gehalt des Blutes an Milchsäure zunimmt, diese sich mit dem Natrium verbindet, und Kohlensäure austreibt; injicirt man z. B. Hunden 0,1 Proc. des Körpergewichtes in die Jugularis, so enthält das Blut einige Stunden lang bis 10 Proc. Kohlensäure weniger als normaler Weise, — aber auch sein Sauerstoffgehalt sinkt beträchtlich, zum Theile wahrscheinlich in Folge osmotischen Austausches des plötzlich zuckerreich gewordenen Blutes mit den umgebenden Säften (HARLEY, C. 95, 230). Den Versuchen WEYERT's zufolge (Chz. 15, R. 344) vermehrt sich nach der Injection von Traubenzucker zunächst der Gehalt des Blutes und der Lymphe an Glykose, geht aber so rasch wieder auf den normalen zurück, dass hiernach binnen drei Stunden bis 100 g Traubenzucker wieder entfernt oder zerstört werden müssen; im Speichel und in der Cerebrospinalflüssigkeit nimmt der Glykosegehalt kaum, im Glaskörper und Kammerwasser des Auges nur spurenweise zu, stark aber, und zwar bis zum Zehnfachen von jenem des Blutes, im Harne. Nach VOIT (Chz. 20, R. 236) liegen die Grenzen, bei denen die in Form zehnprocentiger Lösungen injicirten Zucker vom Menschen noch völlig assimilirt werden, für Glykose bei 11 bis 100 g, für Fruktose bei 10 bis 110 g, und für Galaktose und Maltose bei 9 bis 10 g; bei Kaninchen ist die letale Dosis nach HÉDON und ARROUS (C. r. 129, 778) für Glykose 30 bis 35 g auf ein Kilo Körpergewicht, und erweist sich bei verschiedenen Zuckern im Ganzen dem Moleculargewichte indirect, und dem osmotischen Drucke direct proportional; das Nämliche gilt für die diuretische Wirkung, die schon bei verdünnten Lösungen (4 Proc.) deutlich, und bei concentrirten (25 Proc.) von Laktose, Maltose, Galaktose, Fruktose, Glykose (etwa dieser Reihenfolge entsprechend) ganz intensiv hervortritt (DUJARDIN, J. ph. V, 21, 413; DASTRE, C. 89b, 296; HÉDON, a. a. O.; HAAKE und SPIRO, C. 1902, 1242; SOLLMANN, C. 1903b, 1018), und manche Zucker zuweilen zu einem grossen Theile, manche sogar fast vollständig in den Harn übertreten macht (s. unten). Häufig ist die Stelle der Injection von Bedeutsamkeit für deren Folgen; führt man z. B. Glykose in eine

periphere Vene ein, so wird sie vorzugsweise im Harne ausgeschieden, wählt man aber die Vena mesenterica, so gelangt sie grösstentheils in Form von Leber-Glykogen zur Ablagerung (MÜNCH, H. 29, 493), oder wandelt sich nach BING (C. 98b, 370) auch in Jecorin-artige Körper um (?).

Was den Uebergang der injicirten Zuckerarten in das Blut anbelangt, so stellte PAVY (J. of phys. 24, 479) Versuche an Kaninchen an, denen auf ein Kilo Körpergewicht maximal 4 g und minimal 0,25 g verschiedener Zuckerarten, in 10 ccm Wasser gelöst, intravenös oder subcutan eingespritzt wurden; folgende Tabellen zeigen, wie viele Theile der Zucker in 1000 Theilen des Blutes vorhanden waren, das α sofort, β fünf Minuten, γ 15 Minuten, δ 60 Minuten nach der intravenösen Injection gegesammelt wurde:

	I			II				III			
	α	β	γ	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ
Saccharose . .	22,91	14,42	11,94	6,04	4,63	3,41	1,92	2,55	1,97	2,83	—
Maltose . . .	18,03	11,04	8,04	6,43	3,63	3,51	1,78	—	—	—	—
Laktose . . .	18,95	10,46	9,25	6,12	4,36	3,81	2,33	—	—	—	—
Galaktose . .	12,05	10,37	8,33	6,14	3,39	2,66	1,72	—	—	—	—
Fruktose. . .	15,95	10,34	7,36	6,48	3,92	2,57	1,44	—	—	—	—
Glykose . . .	14,86	10,46	8,18	6,12	4,22	2,73	1,33	2,66	2,04	2,04	1,85

Die grösseren Dosen wirkten hierbei stark diuretisch, und die Zucker waren meist schon nach 1 bis 1,5 Minuten im Harne nachweisbar; wurde auf ein Kilo Körpergewicht 1 g der Zuckerarten injicirt, so betrug die Ausscheidung in einer Stunde, in Procenten dieser Mengen, und auf Glykose berechnet: bei Saccharose 81,0, bei Maltose 65,5 (beide erscheinen nur als solche), bei Laktose 48,7, bei Galaktose 28,9, bei Fruktose 20,9, bei Glykose 15,6. Wird subcutan injicirt, und zwar 1 g der Zucker in zehnprocentiger Lösung auf ein Kilo Körpergewicht, so gehen Rohrzucker und Milchzucker rasch und vollständig in den Harn über, Galaktose und Fruktose ziemlich rasch und zu einem grossen Theile, und die Maltose verhält sich, wie schon VOIT (Chz. 20, R. 236) fand, in diesem Falle den Monosen analog.

Betreffs des näheren Verhaltens der einzelnen Zuckerarten ist zu bemerken, dass Maltose, in die Venen injicirt, ebenso rasch verbraucht wird wie Traubenzucker (DASTRE, C. r. 98, 1604; ALBERTONI, C. 89, 608; VOIT, Chz. 20, R. 236), und sich schon

binnen kürzester Frist nur als solcher im Blute nachweisen lässt (PAVY, S. 35, 145), vermuthlich weil die Enzyme des Blutes und auch der Lymphe, die Glykogen und Stärke unter vorübergehender Bildung von Maltose verzuckern, auch diese Zuckerart selbst leicht hydrolysiren (RÖHMANN, B. 25, 3654; BIAL, Pf. 74, 72; CAVAZZANI, C. 94, 825). Vom Darme aus wird Maltose mit seltenen Ausnahmen (s. oben) ebenfalls nur nach geschehener Hydrolyse resorbirt (VOIT, Biol. 28, 245), vom Magen aus soll aber die Resorption nach ALBERTONI (a. a. O.) auch direct geschehen, und in manchen Fällen, z. B. bei Hunden, sogar noch geschwinder als die des Traubenzuckers. CHARRIN und BROCARD (C. r. 134, 188) fanden hingegen, dass Maltose, per os gegeben, nur unter besonderen Umständen, z. B. bei Wöchnerinnen, theilweise unzersetzt bleibt, und im Harne ausgeschieden wird, in der Regel aber leichter und rascher Spaltungen unterliegt als alle anderen Disaccharide; hydrolysirende Enzyme sind auch in den Schleimhautsecreten der Neugeborenen, sowie des Hundes und Schafes enthalten (PAUTZ und VOGEL, Biol. 32, 304; PRAGER, Pf. 61, 359), und zwar in denen des Magens, Jejunums, Ileums, Dickdarmes, und Pankreas.

Isomaltose wird nach CREMER (a. a. O.) unter allen Umständen sehr leicht und vollständig resorbirt, und von den Enzymen des Jejunums und Ileums leicht hydrolysirt (PAUTZ und VOGEL, a. a. O.).

Milchzucker, intravenös injicirt, geht nach BOURQUELOT und TROISIER (J. ph. V, 19, 297), sowie DASTRE (C. 89 b, 296) und VOIT (Chz. 20, R. 236; N. Z. 37, 309), vollständig in den Harn über. Vom Magen aus wird er nach ALBERTONI (a. a. O.), vom Darme aus nach VOIT (Biol. 28, 245) zum Theile direct resorbirt, vielleicht nach vorheriger Umwandlung in Milchsäure (HEINE, C. 96, 119); spätere Versuche VOIT's (C. 97 b, 868) lassen dies aber sehr fraglich erscheinen, und da, nach der Eingabe von Milchzucker per os, dieser oder Traubenzucker im Harne nur auftritt, wenn die verabreichte Menge bedeutend war, während andererseits der Organismus den Milchzucker direct, wenn überhaupt, nur bis zu einem gewissen beschränkten Grade zu verwerthen vermag (DE JONG und WORM-MÜLLER, Pf. 34, 576; BOURQUELOT und TROISIER, a. a. O.), so muss er offenbar dennoch zum weitaus grössten Theile hydrolysirt werden (VOIT, Biol. 28, 353; 29, 147; N. Z. 37, 309), in so weit es sich nicht etwa um bacterielle Zerstörungen handelt (WEINLAND, Biol. 38, 16). Nach RÖHMANN und LAPPE (B. 28, 2506), sowie FISCHER und NIEBEL

(C. 95, 499) erfolgt die Hydrolyse, deren Betrag allerdings meist noch unsicher bleibt, zweifellos durch Enzyme. Bei menschlichen und thierischen Säuglingen sind solche stets im Dünndarme, im Jejunum und Ileum vorhanden, zerlegen den Milchzucker vollständig, und machen ihn resorptionsfähig (PAUTZ und VOGEL, a. a. O.; WEINLAND, a. a. O.; CHARRIN und BROCARD, C. r. 134, 188); sie werden entweder völlig, oder doch ihrer Hauptmenge nach, vom Pankreas auf einen specifischen, von der Darmschleimhaut ausgehenden Reiz hin, daher nur nach Eingabe von Laktose (nicht von Galaktose und anderen Zuckern) per os, ausgeschieden, und diese Function bleibt länger als sonst erhalten, wenn man z. B. junge Hunde andauernd mit Milch oder Milchzucker füttert (WEINLAND, Biol. 38, 16 und 606). Bei jüngeren Kaninchen und bei Hunden kann durch Milchfütterung ebenfalls Absonderung von Laktoglykase im Dünndarme veranlasst werden, während sonst ihr Darmsaft, wie auch der erwachsener Schafe und Rinder, kein solches Enzym enthält (WEINLAND, Biol. 38, 16 und 40, 386; PRAGER, Pf. 61, 359; MENDEL, Pf. 63, 436); auch bei erwachsenen Hunden bewirkt der untere Theil des Dünndarmes so gut wie gar keine, der obere nur geringe und unregelmässige Spaltung der Laktose (RÖHMANN und NAGANO, Pf. 95, 533).

Der leichte Uebergang des Milchzuckers in den Harn ist nach VOIT (a. a. O.) und ALBERTONI (Chz. 23, R. 316) darin begründet, dass er als solcher äusserst schwer verbrennlich, und direct nur wenig assimilirbar ist, also dem Blutkreislaufe nicht entzogen wird; die Absonderung von Glykose nach Zufuhr von Milchzucker erklärt sich entweder dadurch, dass letzterer die erstere auf irgend welche indirecte Weise vor der Verbrennung schützt, oder dadurch, dass die Galaktose des Milchzuckers rascher assimilirt wird, als dessen Glykose, oder endlich dadurch, dass der Organismus sie in Traubenzucker umsetzt. Diese Umwandlung wäre die entgegengesetzte jener, durch die man die Entstehung des Milchzuckers, bezw. der Galaktose, häufig zu erklären sucht; wie diese in der Brustdrüse stattfindet, und ob sie wirklich mit gewissen Nebenerscheinungen des Stoffwechsels dieser Drüsen in ursächlichem Zusammenhange steht, z. B. mit dem Vorhandensein der Citronensäure in der Milch (HENKEL, L. V. 39, 143; SCHEIBE, L. V. 40, 153; VAUDIN, C. 94b, 591), muss vorerst freilich dahingestellt bleiben.

Erwähnt sei noch, dass der Milchzucker auf die weissen

Blutkörperchen eine erheblich chemotaktische Wirkung ausübt (Albertoni, a. a. O.), die, wie nach Pfeffer und Miyoshi in fast allen dergleichen Fällen, von einem bestimmten niedrigen Schwellenwerthe aus ansteigt, um von einer gewissen höheren Concentration an wieder herabzusinken, und schliesslich in Abstossung überzugehen; dass er bei rothen Blutkörperchen kräftige Agglutination hervorruft (Hédon, C. r. 133, 309); dass er specifische Nährkraft für Nerven, selbst für herauspräparirte besitzt (Waller); dass er die Menge der Aetherschwefelsäuren im Darme stark herabsetzt (Schmitz, H. 17, 401), und die bacterielle Darmfäulniss namentlich des Eiweisses, und speciell die Indolbildung hierbei, bedeutend vermindert (Schmitz, H. 19, 378; Winternitz, C. 92b, 178; Seelig, C. 96b, 979; Eisenstadt, C. 97b, 424; Simnitzki, H. 39, 99); dass er erhebliche diuretische Kräfte entfaltet (Dujardin, J. ph. V, 21, 43; Sée, C. 89b, 606), die, z. B. beim Trinken einer Lösung von 100 g in zwei Litern Wasser oder der entsprechenden Menge Molke binnen 24 Stunden, in erstaunlicher Weise hervortreten (Kobert); endlich, dass er in concentrirter Lösung purgirt, indem er die Gallen- und Schleimabsonderung in den Darm fördert.

Zu den chemotaktischen Wirkungen, die Milchzucker und andere Zuckerarten ausüben, dürfte auch die Begünstigung der parthogenetischen Theilung der Eier mancher niedriger Thiere zählen (z. B. der Lamprete), die bei andauernder Berührung mit fünf- bis sechsprocentigen Lösungen deutlich hervortritt (Bataillon, C. r. 137, 79). Indessen dürfen solche Beobachtungen keineswegs verallgemeinert werden, denn für viele andere Seethiere sind Zuckerlösungen, auch wenn sie nur mit Seewasser isosmotisch sind, ebenso giftig wie destillirtes Wasser, vermuthlich weil sie den Austritt von Elektrolyten begünstigen (Loeb, Pf. 97, 394; Fühner, Bioch. 2, 250).

Rohrzucker wird, wie Bernard sowie Falck und Limpert schon 1854 zeigten, bei intravenöser Injection nicht assimilirt, und im Harne wieder abgeschieden (Worm-Müller, Pf. 34, 576; Seegen, Pf. 40, 38; Voit, Biol. 28, 245 und Chz. 20, R. 236); im Laufe der ersten Stunden steigt hierbei die Dichte des Blutes bedeutend, während zugleich dessen Alkalität fällt (Albertoni, Chz. 23, R. 316), und starke Diurese erfolgt, die nach Munck auch beim künstlichen Durchströmen der Niere mit zuckerhaltigem Blute oder mit Mischungen kleiner, für sich unwirksamer Mengen Zucker- und Salz-Lösungen, mit überraschender Intensität hervor-

tritt. Bei fortgesetzter Injection grösserer, oder einmaliger Injection grosser Mengen erweist sich auch der Rohrzucker als giftig (KOSSA, Pf. 75, 310), bei Hunden und Kaninchen z. B. bewirkt 0,25 bis 0,70 Proc. des Körpergewichtes starke Erhöhung der Stickstoff-, Ammoniak-, und Harnstoff-Ausscheidung, und Albuminurie, bei Hühnern 1 Proc. Cyanose, Krampferscheinungen, und oft Tod, unter Ausfüllung der Nierencanäle mit Natriumurat. Intracerebral eingespritzt haben kleine Mengen Zucker keine charakteristische Wirkung (BRUNS, Diss. 1899).

Vom Magen aus wird Rohrzucker selbst in sehr grossen Mengen rasch und mit Leichtigkeit assimilirt (BERNARD; RUBNER, Biol. 15, 192; MUNK, a. a. O.; ALBERTONI, a. a. O.; BIRNIE, D. Z. 18, 1455). Sogar bei einem Versuche, 350 g auf einmal zu nehmen, beobachtete BERKEFELD (D. Z. 24, 28) keine weiteren Folgen als Ohrensausen, Benommensein des Kopfes, und brennenden Durst, doch wurden 46 g im Harn ausgeschieden, — was sonst nach BRETET (C. 98, 67) nur bei Diabetikern erfolgt —, und zwar sank der Gehalt von 10 Proc. nach einer Stunde, auf 6 Proc. nach 13, und auf 0 Proc. nach 18 Stunden; Monosen waren im Harne nicht vorhanden. Dass grosse Dosen Rohrzucker den Magen mit Milchsäure überladen, und zu Gährungen disponiren sollen, ist ein Vorurtheil; einerseits nämlich unterdrückt ein grösserer Procentsatz Rohrzucker geradezu die Milchsäuregährung, indem er das Gedeihen ihrer Erreger schädigt oder unmöglich macht, andererseits befördert er die Abscheidung normalen sauren Magensaftes in hohem Grade, da nach STRAUSS (C. 96, 931) concentrirte Lösungen (von etwa 17,5 Proc. an), nach LANG (Bioch. 2, 233) auch schon verdünntere (bei $c = 8{,}75$), relativ lange (bis zwei Stunden) im Magen verweilen, und die Secretion seiner Wandungen während ihrer nur allmählich verlaufenden Aufnahme in ähnlicher Weise anregen, wie sie dies nach KOBERT beim Aufpinseln auf viele andere Schleimhäute, z. B. die des Mundes und Rachens thun. Die schon den älteren Aerzten bekannte, später von HUFELAND, und neuerdings von PLOUVIEZ und von ZUNTZ bewährt befundene Wirkung des Rohrzuckers bei Indigestionen und Magenkatarrhen erklärt sich daher auf die einfachste Weise.

Dass der Rohrzucker schon im Magen völlig invertirt werde (SEEGEN, Pf. 40, 38; B. 19, R. 581; WERTHER, Z. 36, 426), ist neueren Untersuchungen nach nicht zutreffend, ja nach WORM-MÜLLER (Pf. 34, 576), RUBNER (B. 17, R. 235), MIURA (Biol. 32,

266), und VOIT (Chz. 20, R. 268) erfolgt die Inversion vielleicht überhaupt nicht im Magen, sondern, — mit Ausnahme der Wiederkäuer (PAVY) —, ganz, oder doch fast ganz im Darme. Seine Schleimhaut, besonders die des oberen Dünndarmes, sondert in der That beträchtliche Mengen invertirender Enzyme ab (BERNARD; PASCHUTIN; BOUCHARDAT und SANDRAS, C. r. 20, 145; DEMANT, B. 12, 1705; BROWN und HERON, A. 204, 228; RÖHMANN, Pf. 41, 411; GRÜNERT, C. 91 b, 638; MIURA, a. a. O.; PREGER, Pf. 61, 359; KRÜGER, Biol. 37, 229; PAUTZ und VOGEL, a. a. O.; WIDDICOMBE, J. of phys. 28, 175); ausserdem sind stets invertirende Bacterienformen vorhanden (MANFREDI und BOCCARDI, C. 89 b, 464), und die Gesammtwirkung ist daher eine derartige, dass, wie schon HOPPE-SEYLER beobachtete, auch nach Zuführung der grössten Mengen Rohrzucker niemals auch nur Spuren bis in die Fäces gelangen.

In Folge seiner leichten Assimilirbarkeit ist der Rohrzucker, wie bereits die alten indischen, persischen, und arabischen, sowie zahlreiche mittelalterliche Aerzte wussten, und später u. A. BOERHAVE, ROUELLE, LEUCHS, u. s. f. wieder bestätigten, eines der vorzüglichsten Nahrungsmittel, — „le plus parfait des aliments", sagt ROUELLE (Z. 49, 575) —, das in erster Linie direct oder indirect verbrannt, in zweiter zu Glykogen oder Fett umgewandelt und eingelagert wird. Bei grossen Muskelanstrengungen eignet er sich daher ausserordentlich zum Ersatze des Blutzuckers und des Glykogens, und ist in Bezug auf die Eiweissersparniss dem Fette überlegen; nach ZUNTZ (Z. 44, 64), sowie nach ZUNTZ, FRENTZEL und LOEB (C. 95, 232), liefert 1 g Sauerstoff an Meterkilogrammen Arbeit, bei der Oxydation von Glykose 1467, von Rohrzucker 1511, von Fett 1370, von Eiweiss 1324, — der Rohrzucker ist also den übrigen Nährstoffen mindestens gleichwerthig, und gestattet es, die in ihm gegebene Quelle von Energie zu Zwecken der Arbeit in vollkommenster Weise auszunutzen. In Uebereinstimmung hiermit steht die, in der Praxis ganz unerwartet gross befundene Wirksamkeit des Rohrzuckers bei angestrengter Arbeit, mühsamen Märschen, Sportleistungen aller Art, — bei denen er nach KOLB (1890) und LICHTENFELT (Pf. 86, 177) namentlich den Zustand des sog. Uebertrainirens verhindert —, und endlich bei erschöpfender Beanspruchung der Muskulatur, z. B. während der Geburtswehen (BIRNIE, D. Z. 18, 1455; HARLEY, S. C. 26, 185; MOSSO, D. Z. 19, 1298); nach ZUNTZ und SCHUMBURG (C. 97, 428), SCHUMBURG (Z. 48, 110; 49, 36), LEITENSTORFER

(Z. 49, 297), LEISTIKOW (Z. 49, 305), und GRANDEAU (Chz. 28, 152) tritt die Steigerung der Leistungsfähigkeit sowohl bei Menschen als auch bei Thieren besonders deutlich dort hervor, wo es sich um sehr grosse Arbeitsmengen handelt, und selbst relativ kleine Eingaben von Zucker erweisen sich hierbei als nutzbringend, erstens in Folge der raschen Resorption, und zweitens Dank einer specifisch vortheilhaften Beeinflussung des Nervensystemes, die leichtere Ueberwindung der Gefühle der Müdigkeit und Ermattung gestattet. Im Hinblick auf letztere Erscheinung ist, wie den erwähnten alten Aerzten gleichfalls schon bekannt war, Zucker auch insbesondere ein Specificum für die Ernährung Tuberculöser (PLICQUE, J. fabr. 44, 17). Auch bei Herzschwäche, und durch diese verursachtem zu geringem Blutdrucke, erwies sich nach KOLB, MOSSO, ALBERTONI, u. A., Saccharose in grossen Gaben als rasches und energisches Hülfsmittel. In solchen Fällen, wie auch in denen schwerer Hypothermie, wirkt nach MOSSO (C 1900, 775 und 870) allein Zucker rettend, nicht aber Stärke oder Eiweiss, deren Ausnutzung viel zu langsam verläuft; bei verhungernden Hunden z. B. beginnt, auf Verabreichung von 1 bis 4 g Zucker auf 1 Kilo Körpergewicht, die tief gesunkene Temperatur schon binnen 10 bis 12 Minuten rapid zu steigen, und erreicht binnen ein bis zwei Stunden ein Maximum, auf dem sie längere Zeit beharrt.

Heilwirkungen äusserst merkwürdiger Art erzielte in analogen Fällen SCHÜCKING (D. Z. 26, 1850) mittelst Natriumsaccharat. Von der Ueberlegung ausgehend, dass, so weit die heutigen Kenntnisse reichen, die Anhäufung von Kohlensäure als letzte Ursache des Herzstillstandes zu betrachten ist, — in einer Stickstoff-Atmosphäre erfolgt dieser bekanntlich erst ganz bedeutend später —, durfte man voraussetzen, dass die Natrium-Verbindungen der Zuckerarten, die leicht löslich sind, und in Lösung begierig Kohlensäure aufnehmen, zur Beseitigung der Kohlensäure brauchbar sein würden. Der durch Durchspülung mittelst Natriumsaccharatlösung von 0,03 Proc. unter Kochsalzzusatz von 0,7 Proc. angestellte Thierversuch ergab nun, dass thatsächlich nahezu erschöpfte, ja selbst bereits stillstehende isolirte Herzen zu neuer, längere Zeit andauernder Function angeregt werden können, dass die Muskelkraft des Herzens unter dem Einflusse des Alkalisaccharates völlig ausgenutzt wird, und dass die erwähnte Lösung, wenn man ihr noch 0,01 bis 0,03 Proc. Calcium-Monosaccharat zusetzt, ebenso ausgiebige Contrac-

tionen des Herzens bewirkt wie die Blut-Durchspülung. Beim Menschen übertrifft sie, intravenös oder subcutan injicirt, die bisher benutzten Lösungen weitaus an belebender und anregender Wirkung, und bewährte sich in mehreren Fällen von tief gesunkener Herzkraft als lebensrettend. Infusionen mit zuckerhaltigen Flüssigkeiten nahmen zwar schon LANDAUER, RANKE, COHNHEIM, und LICHTHEIM vor, doch lassen deren Lösungen, entgegen den Annahmen der genannten Forscher, die rothen Blutkörperchen nicht intact, und besitzen eine andere osmotische Spannung als das Blutserum, worauf auch jedenfalls das, von SENATOR, LEUBE, und EWALD beobachtete heftige Schmerzen der Einstichstellen nach der Injection beruht. Alle diese Uebelstände lassen sich beseitigen, wenn man mit dem Blutserum genau isotonische Lösungen benutzt, die man am besten so zusammensetzt, dass sie zwecks intravenöser Anwendung 0,3 Proc. Natriumsaccharat, 3 Proc. Fruktose, und 0,6 Proc. Kochsalz enthalten, und zwecks subcutaner 0,3 Proc. Natriumsaccharat, 2 Proc. Fruktose, und 0,5 Proc. Kochsalz. Lässt man bei Hunden oder Kaninchen, denen über drei Viertel ihres gesammten Blutes entzogen wurden, im letzten Augenblicke, wenn bereits Puls und Athmung stillstehen, die erwähnten Lösungen (auf 37° vorgewärmt, und unter entsprechendem Drucke) in die grossen Venenstämme einlaufen, so tritt ausnahmslos sofortige Erholung ein; von einem einzigen Falle abgesehen, überstanden alle Thiere diesen, von früheren Autoren für absolut tödtlich erklärten Blutverlust, und waren binnen verhältnissmässig kurzer Zeit wieder lebhaft, munter, und fresslustig. Auf diese Ergebnisse gestützt, wurde die Lösung auch Menschen injicirt, und zwar an hochgradiger Blutleere und deren Folgen (Athembeschwerden etc.) Leidenden, in einigen Fällen bloss einmal, in anderen wiederholt; der Erfolg war ein schlagender, und bestand stets in deutlichem Nachlassen der bis dahin nicht zu beseitigenden Krankheitserscheinungen; das Herz arbeitete sofort kräftiger, der Tonus der Gefässe wurde gesteigert, und Stauungen im Pfortadersysteme konnten überwunden werden. In einem Falle trat noch eine merkwürdige Nebenwirkung ein, sichtliche Verkleinerung eines vorhandenen Kropfes, die man, den Befunden KOCHER's und SENATOR's gemäss, kaum einem anderen Einflusse zuschreiben kann, als dem des in Gestalt von Saccharat in die Blutbahn eingeführten Alkalis.

Sehr bemerkenswerth sind in gleicher Richtung auch die

Versuche von KULIABKO (Pf. 90, 461) und LEERSUM (Chz. 27, R. 169), denen gemäss die isolirten Herzen verschiedener höherer Thiere 18 bis 44 Stunden lang fortdauernde Contraction zeigten, wenn sie mit einer Lösung gespeist wurden, die 0,1 Proc. Rohrzucker und geringe Antheile mineralischer Stoffe enthielt.

Die Bedeutung des Rohrzuckers beschränkt sich indessen keineswegs auf derlei pathologische Fälle, vielmehr ist auch unter normalen Verhältnissen seine Wirkung als Reiz- und Genussmittel (SOXHLET und VOIT), als Beschleunigungsmittel für die Resorption vieler Arzneistoffe (BESSONOW, Chz. 19, R. 374), als Tonicum bei Hunger und Durst (MUNK), als Geschmacks-Corrigens, und endlich als vorzügliches Abhaltungsmittel gegenüber alkoholischen Getränken (BUNGE), nicht leicht hoch genug anzuschlagen; vor übermässiger und einseitiger Anwendung des Zuckers ist aber selbstredend nicht minder zu warnen, als vor jener irgend welcher anderer, an sich sehr nützlicher Nährsubstanzen (BUNGE, Biol. 41, 155; SCHÜLE, C. 96, 617).

Der rein süsse Geschmack des Rohrzuckers ist nach VENABLES (N. 56, 221) noch in einer Lösung von nur 0,3 Proc. deutlich zu bemerken. Die verschiedene Süssigkeit fast reiner Zucker beruht nach ZUNTZ (Z. 42, 580) nicht auf Unterschieden im Saccharose-Gehalte, der fast stets weit über 99 Proc. liegt, sondern auf dem Vorhandensein minimaler Beimengungen, die die Beurtheilung des vom reinen Zucker bewirkten Sinneneindruckes durch gleichzeitige Erregung anderer Nerven beeinflussen. Versetzt man z. B. Zuckerlösung von 15 Proc. mit 0,1 Proc. Kochsalz oder 0,001 Proc. Chininsulfat, so wird sie von fast allen Beobachtern nunmehr für süsser als in reinem Zustande erklärt, während der Zusatz sogleich entschieden wahrgenommen wird, sobald seine Menge eine gewisse minimale obere Grenze überschreitet. Aehnlich wie Kochsalz und Chininsulfat, jedoch nicht ganz so deutlich, wirken auch Vanillin, Alkalien, und Säuren, bei denen aber eine nähere Prüfung noch aussteht; desgleichen wird eine Zuckerlösung von 12 Proc., die man mit den oben genannten Spuren Kochsalz oder Chininsulfat versetzt hat, von fast sämmtlichen Beobachtern für entschieden süsser befunden, als reine Zuckerlösung von 15 Proc.

Was die reine Saccharose anbelangt, so lässt sich bei ihr ebenso wenig wie bei anderen Zuckern ein Zusammenhang zwischen Süssigkeit und Constitution oder Configuration erkennen, es sei denn, dass man die äusserst unbestimmten Hypothesen STERNBERG's über den Einfluss einer gewissen Symmetrie und Har-

monie des molecularen Aufbaues aus positiven und negativen Gruppen als maassgebend gelten lassen will (C. 99, 299 und 1902 b, 1002; Z. 49, 376); hinsichtlich des Einflusses vorhandener Beimengungen aber ist zu bemerken, dass die Arbeiten von Höber und Kiesow (Z. Ph. 27, 616), Kahlenberg (C. 1900, 750; Z. Ph. 36, 613), Richards (Z. Ph. 36, 614), und Anderer, nicht ausreichen, um nur bei reinen Salzen selbst, geschweige denn bei ihren Mischungen, die vermuthete Verknüpfung zwischen Geschmack und Dissociationszustand zu beweisen. Nach Oehrwall (Skand. Arch. f. Phys. 1890, 1) sollen die süssen, bitteren, und sauren Geschmäcke durch drei besondere Arten Papillen der Zunge vermittelt werden, von denen Gymnemasäure nur die für Süssigkeit und Bitterniss empfindlichen abstumpft; Kiesow giebt auch an, von 38 Papillen-Gruppen acht für Zucker ganz unempfänglich gefunden zu haben, nach Wundt („Physiologische Psychologie", 1902; I, 408 und II, 56 ff.) besitzt aber die Zunge keine Einzelpunkte, die nur auf süss oder bitter reagiren, wohl aber sind solche nachweisbar, die für süss empfindlicher sind als für bitter, und umgekehrt. Heimann (Bioch. 1, 594) fand die grösste Empfindlichkeit an der Zungenwurzel, geringere an der unteren Fläche; abweichend von anderen Reizstoffen bewirkten süsse (und bittere) nur bei Einwirkung auf die Wurzel eine Speichelabsonderung.

Trehalose wird vom Magen und Darme aus nur schwierig assimilirt, und auf Injection hin grösstentheils im Harne wieder ausgeschieden (Voit, C. 97 b, 868); das Nämliche gilt von der Raffinose, die auch von keinem der von Pautz und Vogel geprüften Schleimhaut-Excrete hydrolysirt wird (a. a. O.).

Von Derivaten des Traubenzuckers scheinen die Methylglykoside unmittelbar resorbirt und assimilirt (verbrannt) zu werden (Brahm, H. 28, 439; Münch, H. 29, 493), desgleichen nach Falck (Chz. 26, R. 369) das Benzylglykosid, während aus Phenolglykosid, ebenso wie aus Phenol selbst, eine gepaarte Glykuronsäure entsteht. Glykonsäure vermögen Kaninchen, bis zum Betrage von etwa 15 g, per os völlig zu resorbiren, bei subcutaner Injection aber scheiden sie sie, zum Theile zu Zuckersäure oxydirt, im Harne ab (Salkowski, H. 27, 539; Mayer, B. 34, 492); entgegen der rein chemischen Erfahrung erfolgt also in diesem Falle die Oxydation nicht an der Carboxylgruppe, sondern am primären Alkoholreste. Zuckersäure selbst wird in der Regel völlig verbrannt (Pohl, C. 96 b, 388), unter Um-

ständen jedoch theilweise nur zu Oxalsäure oxydirt (MAYER, Bioch. 1, 88; C. 1903, 475). Glykuronsäure wird nach MAYER auffälliger Weise nicht zu Zuckersäure oxydirt (B. 34, 492), wohl aber zuweilen in der Leber zu Oxalsäure (C. 1903, 475); dass sie selbst als Product unvollständiger Oxydation der Glykose auftreten könne, hält MAYER in einigen Fällen für wahrscheinlich, in anderen, die eher für eine Entstehung aus den Kohlenhydratgruppen des Eiweisses sprechen, aber nicht (C. 1902, 1408; Bioch. 1, 378), während LÖWI es unter allen Umständen für ausgeschlossen erklärt (C. 1902, 363). Glykogen wird per os mit Leichtigkeit und vollkommen resorbirt, bei der Injection aber sofort wieder völlig im Harne ausgeschieden, zeigt sich also in diesem Falle resistenter als die verschiedenen (der Glykose sonst ferner stehenden) Dextrine, die der Blutkreislauf zum grösseren oder grössten Theile verwerthet (VOIT, C. 97b, 868; PAVY, J. of phys. 24, 479); mit diesen Befunden in völligem Widerspruche stehen die schon oben erwähnten von RÖHMANN (Pf. 52, 157), BIAL (Pf. 52, 137), MAYER (Bioch. 1, 478), und Anderen, denen gemäss das Blutserum ein das injicirte Glykogen mit Leichtigkeit völlig verzuckerndes Enzym enthält, während die Dextrine zum grössten Theile ausgeschieden werden sollen, nicht selten unter Veränderung des Reductionsvermögens und anderer Eigenschaften. Natriumglykosat zeigt bei der Injection ähnliche Wirkungen wie Natriumsaccharat; Natriumfruktosat scheint aber beiden Verbindungen noch überlegen zu sein (SCHÜCKING, a. a. O.; MERCK, C. 1900, 685). Die bei der Oxydation von Fruktose entstehende Trioxybuttersäure erleidet bei der Verfütterung vollständige Verbrennung (POHL, C. 96b, 388).

Formose wird bei der Injection in periphere Venen im Harne ausgeschieden; injicirt man sie aber in die Vena mesenterica, so tritt im Harne Glykose auf, und zwar in einer Menge, die jene der eingeführten Formose weitaus übertrifft (MÜNCH, H. 29, 493).

Glykoheptose geht bei Kaninchen im Laufe des der Injection folgenden Tages zum grössten Theile in den Harn über (WOHLGEMUTH, H. 35, 568). Die übrigen Monosen werden, wie schon oben erwähnt, auch bei intravenöser oder subcutaner Injection relativ grosser Quantitäten, fast vollständig resorbirt und assimilirt.

Betreffs der Pentosen und Methylpentosen behaupteten anfänglich SALKOWSKI und JASTROWITZ (C. 92, 951; 92b, 483 und

655; Chz. 16, R. 265), CREMER (Biol. 29, 484), EBSTEIN (C. 93, 1073), und TOLLENS (B. 29, 1202), sie würden vom menschlichen und thierischen Organismus gar nicht assimilirt, sondern in fast unveränderter Menge im Harne wieder abgesondert, auch insoweit sie sich, z. B. nach dem Genusse arabischen Gummis, pektinreicher Früchte, u. dgl. erst während der Verdauung bildeten. Spätere Untersuchungen haben aber diese Angaben als zu weitgehend erwiesen.

l-Arabinose wird nach SALKOWSKI (C. 93, 746; H. 20, 491 und 32, 393) von Kaninchen und Hühnern in Dosen von 10 bis 15 g gut vertragen, und binnen 24 Stunden zu höchstens 18 bis 20 Proc. im Harne secernirt, während eine dem Reste annähernd entsprechende Menge Glykogen (nicht Pentosan) in Leber und Muskeln abgelagert wird; ob aber ein directer Uebergang in Glykogen, oder nur eine indirecte, ihrem Wesen nach bisher unbekannte Wirkung anzunehmen ist, erscheint noch fraglich. Andere Pflanzenfresser, namentlich Wiederkäuer, lassen die nämliche Erscheinung erkennen, die bemerkenswerther Weise von einer charakteristischen, intensiven Steigerung der Hippursäure-Bildung begleitet ist (GÖTZE und PFEIFFER, L. V. 47, 59; PFEIFFER, L. V. 49, 97; TOLLENS, B. 29, 1202). Bei der Injection von l-Arabinose (und anderen Pentosen) ist die Assimilation in der Regel weit schwächer als bei der Eingabe per os (VOIT, C. 97b, 868); die letale Dosis ist für Kaninchen 5 g auf 1 kg Körpergewicht (HÉDON und ARROUS, a. a. O.). Auffällig verschieden zeigt sich nach NEUBERG und WOHLGEMUTH (H. 35, 41; B. 34, 1745) das Verhalten der d-, l-, und r-Arabinose; giebt man gesunden Kaninchen 5 bis 10 g dieser drei Isomeren per os ein, so scheiden sie im Harne wieder aus: 14,5 Proc., 31,2 bis 39,2 Proc., bezw. 21,5 bis 23,5 Proc. nebst 5 bis 9 Proc. d-Arabinose, es wird also von den Bestandtheilen der r-Arabinose in vorwiegendem Maasse anscheinend die l-Arabinose im Körper verbraucht, obwohl nicht sie, sondern die d-Arabinose dem Traubenzucker genetisch nahesteht. Bei subcutaner Injection werden ausgeschieden: 7,1 Proc., 35,5 bis 43,9 Proc., bezw. 19,9 bis 23,5 Proc. nebst 9 bis 9,6 Proc. d-Arabinose, und bei intravenöser Injection: 25,2 bis 28,6 Proc., 26,1 bis 29,4 Proc., und 18,2 bis 27,9 Proc. nebst 2,1 bis 5,4 Proc. d-Arabinose, in letzterem Falle sind also die Differenzen geringer, offenbar weil die Zucker dem Kreislaufe der Säfte sehr rasch wieder entzogen werden. Von Hungerthieren wird l-Arabinose fast völlig assimilirt, d-Arabinose aber zu 3,5 bis 5 Proc., und

r-Arabinose zu 4,5 bis 6,8 Proc. wieder ausgeschieden, ohne dass jedoch eine, der zurückbehaltenen Menge letzterer beider Zucker entsprechende Ablagerung von Glykogen stattfände.

Xylose wird von Kaninchen nicht assimilirt (FRENTZEL, Pf. 56, 273), vom Hundedarme aber rascher resorbirt als l-Arabinose in gleichprocentiger Lösung (NAGANO, Pf. 90, 389); eine bessere Verwerthung bei Hungerthieren konnten BENDIX und DREYER nicht beobachten (Bioch. 2, 60).

Rhamnose resorbiren Kaninchen und Hunde theilweise, und scheinen sie direct zu verbrennen, wenigstens ist ein Uebergang in Glykogen oder Fett nicht nachweisbar (CREMER, Biol. 42, 428).

Vom gesunden menschlichen Organismus wird l-Arabinose und Rhamnose theilweise verbraucht (LINDEMANN und MAY, C. 96, 932), während aus r-Arabinose etwa gleiche Mengen (je 33 Proc.) d-Arabinose und unveränderter r-Arabinose im Harne zur Abscheidung gelangen (NEUBERG und WOHLGEMUTH, a. a. O.). Nach JAKSCH (Zeit. f. Heilkunde, 20, 195) besitzen im allgemeinen die Pentosen keinerlei Nährwerth, wirken stark diuretisch und abführend, und werden im Körper nicht oder kaum wirklich assimilirt, vielmehr (im Darme) bacteriell zerstört. Von nicht diabetischen Kranken wurden 20 g Arabinose bezw. 10 bis 30 g Xylose binnen 6 bis 31, bezw. 6 bis 14 Stunden, in individuell höchst schwankender Weise, zu 1 bis 43 Proc., bezw. 18 bis 55 Proc. im Harne secernirt; von 20 g Rhamnose gingen binnen 8 bis 22 Stunden 6 bis 64 Proc. in den Harn über, in Folge der stark abführenden Wirkung aber auch 0 bis 56 Proc. in die Fäces, was bei Arabinose und Xylose nie der Fall war, auch nicht bei stark Fiebernden, die meistens die Ausscheidung der Zucker viel rascher vollziehen. Für diabetische Kranke erweisen sich die Pentosen als völlig ungeeignet, da sie gesteigerten Zerfall des Organeiweisses, gesteigerte Stickstoff- und Glykose-Abgabe, Diurese, und Diarrhöen herbeiführten; von 30 bis 50 g Arabinose und Rhamnose wurden 49 bis 82, bezw. 28 bis 50 Proc. abgeschieden, davon 0 bis 23, bezw. 4 bis 21 in den Fäces; von 28 bis 30 g Xylose erschienen in Harn und Fäces nur Spuren, es erfolgte jedoch ein so intensiver, tagelang anhaltender, tiefgreifender Eiweisszerfall, wie man ihn sonst nur etwa auf Eingabe von Phosphor in letalen Dosen wahrzunehmen pflegt (Arch. f. klin. Med. 63, 612).

Angesichts des Auftretens der Xylose als Organpentose (NEUBERG, B. 35, 1467), ihrer festen Bindung in den Eiweiss-

stoffen (Blumenthal, Bioch. 1, 633), und ihrer Verwandtschaft mit der Glykuronsäure (Salkowski und Neuberg, H. 36, 26), ist dieses Verhalten jedenfalls sehr bemerkenswerth.

Von den Derivaten der Pentosen werden nach Neuberg und Wohlgemuth (H. 35, 41) die d- und l-Arabonsäure, als Natriumsalze per os oder subcutan verabreicht, theilweise im Harne abgeschieden, theils ohne Auftreten fassbarer Zwischenproducte (etwa der Erythrosen) weiter oxydirt. Ebenso werden d- und l-Arabit im Harne secernirt; nach Eingabe von d- oder r-Arabit, nicht aber von l-Arabit, erscheinen im Harne auch kleine Mengen Aldo- und Keto-Pentosen. Von den Pentosanen wurde anfangs ebenfalls behauptet, sie seien für den thierischen und menschlichen Organismus völlig unverwerthbar, und noch neuerdings werden in dieser Hinsicht die entgegengesetztesten Meinungen laut: nach Loë haben die Pentosane gar keinen Nährwerth und sind für die Verdauungssecrete unangreifbar (Chz. 26, R. 190), nach Weiser (Chz. 26, 276) sowie Neuberg und Wohlgemuth (H. 35, 41) werden sie durch gewisse Enzyme des Darmes hydrolysirt und gelangen dann zur Assimilation; die Ursache derartiger Differenzen suchen Cross und Bevan (C. 1900b, 125; Am. 22, 630) darin, dass die erstere Ansicht für die eigentlichen Pentosane zutreffen soll, die letztere aber für die sogenannten Furoide, die an Verdaulichkeit den Hexosen und ihren Derivaten nicht nachstehen; indessen können, wie schon weiter oben erörtert, scharfe Grenzen in der Richtung nicht gezogen werden. Nach Stone und Jones (C. 93, 747; Am. 14, 9; B. 25, 563), Weiske (H. 20, 489), Sherman (Am. 19, 242), Lindsey und Holland (N. Z. 37, 41), Kellner und Köhler (L. V. 53, 1), Lindsey (Bioch. 2, 194), u. A., sind für die meisten Pflanzenfresser und Wiederkäuer von den Pentosanen des Hafers, Weizens, Wiesenheues, und ähnlicher Futterstoffe 50 bis 65, im Mittel wenigstens 60 Proc. verdaulich, wobei aber eine gewisse bacterielle Zersetzung nicht ausgeschlossen ist; Weiser und Zaitschek (Pf. 93, 98; L. V. 58, 238) fanden als Verdaulichkeitszahl für Rinder 63,4 Proc., für Hammel und Kaninchen 53,6 bis 63 Proc., für Schweine 47,9 Proc., für Pferde 45,5 Proc., für Geflügel 23,9 Proc., und Götze und Pfeiffer (L. V. 47, 50) sowie Düring (C. 97, 614) beobachteten, wie bei den Pentosen so auch bei den Pentosanen, eine bedeutende Steigerung der Hippursäure-Abscheidung. Am schwierigsten unter den Pentosanen ist nach Slowtzoff (H. 34, 181; 1902b, 462) das Xylan verwerthbar, da es in vielen Fällen nur durch die Salzsäure des

Magens, nicht aber durch die Verdauungsenzyme hydrolysirt wird; Kaninchen z. B. scheiden 14 bis 67 Proc. des Xylans im Kothe und 1,5 bis 4,5 Proc. im Harne aus, während der Rest wenigstens theilweise resorbirt wird, und in Muskeln, Leber und Blut mit Hülfe der Kupferverbindung nachgewiesen werden kann. Der menschliche Organismus nutzt von den Pentosanen der Gemüse 86 bis 97, und von jenen des Brotes 80 bis 87 Proc. aus, also einen sehr hohen Antheil (König und Reinhardt, Chz. 26, R. 77).

Ueber die Assimilirbarkeit der Tetrosen und Triosen ist Näheres nicht bekannt; bei der Injection von Erythrit ist für Kaninchen 5 g auf 1 kg Körpergewicht die letale Dosis (Hédon und Arrous, C. r. 129, 778).

Injicirt man Kaninchen subcutan Glykolose, so werden 5 g völlig verbrannt, und 8 g noch gut vertragen, wobei eine schon nach 20 Minuten beginnende, aber im Ganzen nur geringe Abscheidung von Glykose erfolgt, die vielleicht durch Condensation entsteht; Producte unvollständiger Oxydation treten nicht auf. Wendet man 10 g Glykolose an, so tritt der Tod ein, und es werden rasch bedeutende Mengen (bis 3 g) Glykose im Harne abgesondert (Mayer, H. 38, 135).

Unter den Reservestoffen, in die alle vom Organismus aufgenommenen Zuckerarten umgewandelt werden können, nimmt das Glykogen eine der wichtigsten Stellungen ein; seiner chemischen Eigenschaften wurde bereits bei Besprechung der d-Glykose gedacht, ebenso seines Vorkommens in freiem Zustande oder in Verbindung mit den plasmatischen Albuminaten, sowie seines Vorhandenseins in den Muskeln, in der Leber, und in anderen Organen. Der gesunde menschliche Körper enthält nach Bernard in der etwa 1500 g schweren Leber annähernd 10 Proc. oder 150 g Glykogen, und in seiner gesammten Muskulatur ungefähr die nämliche Menge; durch reichliche Ernährung lässt sich das Vermögen der Glykogenbildung bei Mensch und Thier bis zu einer gewissen Grenze steigern, jenseits dieser scheint es sich aber in ähnlicher Weise zu erschöpfen wie das der Fettbildung, so dass z. B. der Glykogengehalt in der Leber mit Kohlenhydraten übermästeter Gänse zuletzt bis auf Spuren sinken kann (Pflüger, Pf. 75, 198); im Hungerzustande dagegen verarmen sämmtliche Organe stetig an Glykogen.

Den Muskeln kommt, entgegen den Angaben von Laves und Minkowski (C. 87, 1358), nach Pflüger (Pf. 96, 295) sehr

wahrscheinlich, nach anderen Autoren unzweifelhaft die Fähigkeit zu, Glykogen nicht nur auf Kosten überschüssig zugeführten Traubenzuckers abzulagern, sondern es auch selbstständig, und zwar nicht allein aus Glykose, zu bilden (KÜLZ, B. 14, 368; SCHMELZ, C. 89, 25; PRAUSNITZ, C. 90, 831); auch der künstlich durchblutete Muskel, z. B. des Hundes, ergiebt aus Glykose-haltigem Blute binnen fünf bis sechs Stunden merkliche Mengen Glykogen, falls der Versuch nicht durch theilweises Absterben gestört wird (KÜLZ, Biol. 27, 236). Bei Fröschen wird in den Muskeln auch nach vorheriger Exstirpation der Leber noch Glykogen weitergebildet (KÜLZ, a. a. O.), nicht aber bei Gänsen und Hühnern (LAVES, B. 20, R. 800). Mit grosser Kraft wahrt, pathologischen Eingriffen gegenüber, besonders der Herzmuskel das Glykogen, so dass er z. B. bei Hunden seinen Vorrath noch lange fast unvermindert erhält, wenn die übrige Muskulatur den ihrigen schon beinahe völlig verloren hat; bei Fröschen bleibt übrigens der Herzmuskel auch nach Verlust allen Glykogens noch längere Zeit thätig, und sucht, auch wenn keine Nahrungsaufnahme erfolgt, den normalen Glykogengehalt nach Möglichkeit wieder herzustellen (JENSEN, H. 35, 514 und 525). — Postmortal verschwindet das Muskel-Glykogen in der Regel sehr rasch; ob dies aber, wie WERTHER annahm (C. 89b, 696), im Zusammenhange mit der Todtenstarre geschieht, ist zweifelhaft, desgleichen bleibt es fraglich, ob ein Uebergang in Milchsäure statthat, den KÜHNE, NASSE, PICK (Chz. 26, R. 358), MAGNUS-LEVY (C. 1902b, 387), sowie STOKLASA und CZERNY (B. 36, 4058) unter Vermittelung eines Enzymes erfolgen lassen, während BÖHM (C. 89b, 882), MOLINARI (C. 89b, 372), ASCHER und JACKSON (Biol. 41, 393), u. A., ihn für bisher unbewiesen erklären.

Dass in der Leber Glykogen abgeschieden wird, folgerten schon BERNARD (C. r. 48, 683), NASSE (Pf. 2, 97; 14, 482), und BÖHM (Pf. 23, 51), aus dem, für sich allein freilich nicht ausschlaggebenden Umstande, dass auch nach den zuckerreichsten Mahlzeiten der Zuckergehalt des gesammten Blutes nicht, oder nur ganz vorübergehend steigt; dafür, dass sie in der That als Ort der Glykogenbildung anzusehen ist, zeugt die Fähigkeit der überlebenden, künstlich durchbluteten Leber, aus Glykose Glykogen zu bilden (GRUBE, J. of phys. 29, 276), sowie der gänzliche Stillstand dieser ihrer Function nach Unterbindung der Leberarterien, die übrigens z. B. bei Hunden binnen fünf bis sechs Stunden zum Tode führt (ARTHAUD und BUTTE, B. 24, R. 458

und 463; s. QUINQUAND, B. 24, R. 462). Als Material, das Glykogen liefert, oder den zu dessen Bildung führenden Umsetzungen als Substrat dient, kommen vorzugsweise die eigentlichen gährungsfähigen Monosen in Betracht, wie Glykose, Fruktose, Invertzucker, Mannose (in geringerem Grade), ferner alle im Magen oder Darm leicht hydrolysirbaren Di- und Polysaccharide, wie Stärke, Maltose, Isomaltose, und Rohrzucker, die, in grösseren Gaben dargereicht, schon binnen sieben bis acht Stunden den Glykogengehalt der Leber beträchtlich, nach PFLÜGER (Pf. 96, 177) unter Umständen bis zu 17 Proc. erhöhen, und dabei sämmtlich das nämliche gewöhnliche Glykogen ergeben (VOIT, Biol. 28, 245; CREMER, Z. 44, 490; N. Z. 37, 309; CREMER, Biol. 29, 484 und C. 92b, 884; SACHS, Chz. 24, R. 368); bei subcutaner oder intravenöser Injection dieser Zucker ist die Wirkung meist eine geringere, ausser bei Fruktose, die überhaupt stets mit besonderer Leichtigkeit aufgenommen, und umgewandelt wird (VOIT, a. a. O.; HAYCRAFT, H. 19, 137), und zwar nach MINKOWSKI und VOIT (Biol. 28, 257), WEINTRAUD und LAVES (H. 19, 603), und anderen Forschern, auch bei krankhaften und abnormen Zuständen (s. unten). Die Beziehungen zwischen Gährungsvermögen und Eignung zur Glykogenbildung sind jedoch keineswegs so enge, wie CREMER anfangs vermuthete; NEUBERG und MAYER zeigten z. B., dass nicht nur d-Mannose, sondern von Thieren im Hungerzustande auch l- und i-Mannose sehr vollkommen resorbirt und in Glykogen umgewandelt werden, wobei alle drei Formen gleichzeitig zum Theile in die analogen der Glykose und Fruktose übergehen, vermuthlich in Folge einer Einwirkung, die der seitens der verdünnten Alkalien ausgeübten analog ist (H. 37, 530). Milchzucker und Galaktose liefern nach VOIT (Biol. 28, 353 und 29, 353) und CREMER (Biol. 29, 484) nur wenig, oder gar kein Glykogen, nach KAUSCH und SOCIN (Arch. f. Path. 31, 398) sowie WEINLAND (Biol. 40, 374 und 386) aber erhebliche Mengen; ersterer kann jedenfalls nur für Organismen in Betracht kommen, die ihn zu hydrolysiren vermögen (VOIT, N. Z. 37, 309; WEINLAND, a. a. O.; WEINLAND und RITTER, Biol. 43, 490). Inulin fördert bei Kaninchen die Glykogenbildung zuweilen, aber nicht immer (MIURA, Biol. 32, 255; MERING, Pf. 14, 274); etwas Glykogen liefert Formose (MÜNCH, H. 29, 493), und wie es scheint auch freie Chitose (CATHCART, H. 39, 423), gar keines Glykoheptose (WOHLGEMUTH, H. 35, 568), freies Glykosamin (CATHCART, a. a. O.), Glykosamin-Chlorhydrat (FABIAN, H. 27, 167; FRÄNKEL

und OFFER, Chz. 23, 833), — das theils im Harne abgeschieden, theils anscheinend völlig verbrannt wird —, sowie d- und r-Arabinose (NEUBERG und WOHLGEMUTH, B. 34, 1745), während l-Arabinose zu reichlichen, wenngleich individuell sehr schwankenden Ablagerungen führt (SALKOWSKI, H. 32, 393). Aus Glykol, Glycerin, Erythrit, Quercit, und selbst aus Saccharin und Isosaccharin, vermögen nach KÜLZ (C. 91, 707) Kaninchen und Hunde etwas Glykogen zu bilden, MERING (Pf. 14, 274) und PFLÜGER (Pf. 96, 201) erklären aber diese Angabe für ganz irrthümlich; auch LUCHSINGER (Pf. 18, 472) hatte nach Zufuhr von Quercit und Inosit keinen Ansatz von Glykogen beobachtet, und beim Inosit fanden KÜLZ (a. a. O.) und VOHL (A. 99, 125; 101, 50) ebenfalls, dass er kein Glykogen erzeugt, aber auch (selbst nach Eingabe grosser Dosen von 30 bis 50 g) im Harne nicht ausgeschieden wird, sondern zumeist in Milchsäure übergeht, und daher stark purgirend wirkt; nach GAGLIO entsteht viel Milchsäure auch bei künstlicher Durchspülung von Lungen- oder Nieren-Gewebe mit Inosit-haltigem Blute.

Bei gleichzeitiger Zufuhr von Kohlenhydraten und Ammonium-Verbindungen erfährt die Glykogen-Ablagerung in der Leber eine sehr bedeutende Steigerung (RÖHMANN, Pf. 39, 21), deren Ursachen, — die Richtigkeit der Beobachtung vorausgesetzt —, noch nicht bestimmt anzugeben sind (PFLÜGER, Pf. 96, 291). Nach COHN und MÜLLER (H. 28, 211) tritt eine ähnliche Erscheinung bei Zugabe von Leucin ein, auch sollen z. B. Kaninchen schon aus Leucin allein viel Glykogen zu bilden vermögen, und die genannten Autoren sehen hierin einen Hinweis auf die, auch aus anderen Gründen wahrscheinliche Thatsache, dass Leucin als intermediäres Product zwischen Zuckerarten und Eiweissstoffen anzusehen sei; SIMON vermochte die angeführten Beobachtungen nicht zu bestätigen (H. 35, 315), und nahm bei Verfütterung von Leucin auch keine indirecte Förderung der Glykogen-Ablagerung wahr; NEUBERG und LANGSTEIN sahen hingegen beim Verfüttern von 20 bis 30 g Alanin an glykogenfreie Kaninchen alsbald 1 bis 2 g Glykogen in der Leber, und zugleich im Harne viel freie Milchsäure auftreten, die offenbar durch Umsetzung von $CH_3.CH(NH_2).COOH$ in $CH_3.CHOH.COOH$ entsteht (C. 1903 b, 1453).

Die Art und Weise, in der die Leber, die PFLÜGER (Pf. 95, 19) treffend die grosse Vorrathskammer für Zeiten des Mangels nennt, aus den verschiedenen, dem Körper einverleibten

Zuckerarten das Glykogen, und zwar stets das nämliche Glykogen bildet, ist noch völlig unbekannt. VOIT (Biol. 28, 257) und FISCHER (N. Z. 33, 182) dachten an structur- und stereochemische Umlagerungen, die keineswegs plötzlich zu erfolgen brauchen, sondern sehr wohl auch allmählich, unter wechselnder Oxydation und Reduction, geschehen können. PFLÜGER dagegen (Pf. 42, 144), sowie ZUNTZ und PRAUSNITZ (Biol. 29, 168), liessen früher das Glykogen durch tiefgehende synthetische Action des lebenden Protoplasmas, im Inneren der Leberzellen entstehen, zum Theile aus Kohlenstoff-ärmeren Substanzen (unter Oxydation der CH_2- zur CHOH-Gruppe), zum Theile aus fertigen CHOH-Gruppen, wie sie die Zuckerarten, das Glycerin, u. s. f., darbieten; insbesondere wären hiernach die Kohlenhydrate die bevorzugten Mutterstoffe, aus denen die Zellen, wenn auch unter primärer weitgehender Spaltung, das Glykogen in ausgedehntem Maasse synthetisch aufbauen, und die grosse fördernde Wirkung gerade der Zuckerzufuhr auf die Glykogen-Absonderung bliebe ohne Weiteres verständlich, und brauchte nicht indirect gedeutet zu werden, z. B. durch Steigerung des Zerfalles von Eiweissstoffen, deren Verbrauch ja die Zuckerarten gerade herabsetzen. Späteren Erfahrungen gemäss ist jedoch PFLÜGER (Pf. 96, 287) nicht mehr geneigt, der Leber so weitgehende synthetische Fähigkeiten zuzuschreiben, und nimmt, wie dies schon BERNARD und SANSON (C. r. 44, 1323) thaten, an, dass die Kohlenhydrate des Körpers, und daher auch die der Leber, unmittelbar aus jenen der Nahrung hervorgehen, und nicht aus Zwischenproducten, aus Fett, oder aus Eiweiss. Die Annahme, das Glykogen werde durch Abspaltung aus den Eiweissstoffen oder Proteïden des Körpers gebildet, würde allerdings das Entstehen stets des nämlichen Glykogens bei Zufuhr der verschiedensten Kohlenhydrate in anschaulicher Weise erklären; frühere Versuche MERING's (B. 24, R. 125) in dieser Richtung sind zwar nicht einwandsfrei (WRIGHT und KÜLZ, Biol. 27, 181), nach späteren Forschungen von VOIT (C. 89, 606), KÜLZ (C. 91, 707), ZUNTZ und PRAUSNITZ (Biol. 29, 168), u. A., lässt sich aber die Möglichkeit dieses Vorganges nicht in Abrede stellen, und PAVY sowie CREMER (Biol. 29, 484) halten ihn sogar für einen normalen, stets stattfindenden (s. unten).

Die Eingabe oder Injection einer grossen Anzahl von Stoffen, z. B. Phosphor, Arsen, Antimonverbindungen, Sublimat, Chloroform, Curare, Strychnin, Morphin, Colchicin, sowie anderer Narcotica und Antipyretica, kann, oft schon bei Anwendung sehr

geringer Mengen, die Glykogenanhäufung in Leber und Muskeln erheblich beeinflussen. Als Ursachen dürfen hierbei in Betracht kommen: erhöhter Verbrauch des Glykogens unter gleichzeitiger Herabsetzung der Neubildung, vielleicht in Folge Lähmung der protoplasmatischen Functionen; Ausschwemmung in Folge Gefässerweiterungen; Umwandlung in Glykose oder Milchsäure (Athanasiu, Pf. 74, 511), als welche nach Morishima nicht selten p-Milchsäure auftritt, statt der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure (C. 1900, 45); plötzliche ungewöhnliche Steigerung oder Schwächung der Oxydationsvorgänge, der es u. a. auch zuzuschreiben sein dürfte, dass die Lebern erstickter Menschen und Thiere kaum Spuren Glykogen enthalten (Seegen, C. 1901, 1297); Bindung der Giftstoffe an das Glykogen (Roger, 1887); Störungen des directen regulirenden Einflusses, den das Centralnervensystem ausübt (Nebelthau, Biol. 28, 138; Langendorff, B. 20, R. 651; Demant, H. 10, 441); Störungen der Bildung, Abscheidung, und Einwirkung der diastatischen und hydrolytischen Enzyme (Ebstein, C. 89b, 1028). Die Einzelheiten dieser Vorgänge, die oft nicht minder auffällig sind wie z. B. die oben erwähnte hohe Steigerung der Glykogenablagerung in der Leber nach gleichzeitiger Zufuhr von Kohlenhydraten und Ammonium-Verbindungen (Röhmann, Pf. 39, 21), entziehen sich noch fast vollständig der Erklärung; nach Schenck (Pf. 57, 553) soll, in Fällen, wie dem eben erwähnten, die Glykogen-bildende Function der Leber angeregt, die Glykogen-verzuckernde aber herabgesetzt werden, so dass nothwendigerweise eine Anhäufung des Glykogens erfolgen muss; auf welche Art dies aber geschieht, bleibt natürlich auch hier dahingestellt.

Wie schon Bernard hervorhob, ist die Hauptrolle des Glykogens der Leber die eines Reservestoffes, der im Bedarfsfalle rasch und vollständig in Traubenzucker verwandelt werden kann; so z. B. steigt nach Blutentziehungen der Glykosegehalt des Blutes binnen einigen Stunden erheblich an, um dann wieder auf die Normalhöhe herabzusinken, und zwar geschieht dies auf Kosten des Leberglykogens, denn die Erscheinung bleibt aus, wenn man Glykogen-freie oder daran sehr arme Hungerthiere verwendet, oder die Leber abbindet (Bernard; Schenck, Pf. 57, 553). Der Traubenzucker entsteht nach Chauveau (C. r. 103, 974) und Dastre (C. 95b, 934), entgegen Kaufmann (C. 95b, 94), nicht erst im Blute, etwa aus dem der Leber entstammenden Glykogen, — denn dieses wird in der Regel überhaupt nicht weiter

transportirt, und ist auch im Blute nur spurenweise vorhanden —, sondern wird schon in der Leber selbst unter dem Einflusse des kreisenden Blutes gebildet, dann von diesem im Körper vertheilt, und dort entweder verbraucht, oder in Form von Glykogen und anderen Reservestoffen wieder abgelagert (Prausnitz, C. 90, 831; Dastre, a. a. O.); gänzliche oder theilweise Exstirpationen, sowie Störungen des Blutkreislaufes in der Leber, hemmen daher auch die Glykosebildung, so z. B. sinkt der Zuckergehalt des Blutes von 0,032 bis 0,145 auf 0,004 bis 0,059 Proc., ja unter Umständen sogar um 90 Proc. und mehr, wenn man die Darmarterien unterbindet, so dass das Leberzellgewebe in Folge Blutmangels nicht, oder nicht regelmässig functioniren kann (Arthaud und Butte, B. 24, R. 458 und 462; Tangl, Chz. 18, 533 und Pf. 61, 551; s. Rauzs, C. 98, 950). Die eigentliche Verzuckerung des Leberglykogens erfolgt einerseits unter dem directen Einflusse des fortdauernden Stoffwechsels des Leberprotoplasmas, und ist in diesem Sinne als ein wahrer, vom centralen Nervensystem regulirter, und daher durch zahlreiche (Enzymen gegenüber oft ganz unwirksame) Reize und Reizmittel (Curare, Chloroform, Morphin, Methylviolett) zu fördernder oder zu störender Absonderungsprocess anzusehen (Bernard; Seegen, C. 87, 1207 und Chz. 12, R. 108; Abeles, B. 21, R. 850; Cavazzani, C. 94, 779; Chz. 19, R. 72 und 21, R. 272). Andererseits wird sie aber auch, wie Nasse (C. 90b, 524; 89, 440), Salkowski (C. 90b, 525), Kaufmann (B. 24, R. 494), Paton (C. 94, 911), Cavazzani (C. 94b, 708), Borchardt (Pf. 100, 259), Sochorowicz (Bioch. 2, 266), u. A. zeigten, durch Enzyme bewirkt. Die Thätigkeit solcher nahmen zuerst wohl Bernard sowie Schiff an, und Letzterer zeigte schon 1859, dass das Leberenzym unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr wirksam ist, z. B. nicht mehr bei künstlich auf 18° abgekühlten Thieren, oder bei solchen, die einen Winterschlaf halten, und deren Lebern deshalb lange Zeit hindurch glykogenhaltig bleiben; die Richtigkeit dieser Beobachtungen stellten in späterer Zeit auch Luchsinger (Pf. 18, 472), Külz (Pf. 24, 76), und Athanasiu (Pf. 74, 561) fest. Frischer Leberbrei bildet nach Schiff bei tiefer Temperatur gleichfalls keinen Traubenzucker, während er bei höherer, wie Seegen neuerdings bestätigte (Chz. 26, 1018), sowohl an der Luft, als auch (in erhöhtem Grade) unter Alkohol aufbewahrt, 14 Tage lang immer neue Glykose, sowie ein stickstoffhaltiges, bei der Behandlung mit Säuren Glykose abspaltendes Kohlenhydrat producirt;

dass aber auch die gekochte Leber bei längerem Stehen Traubenzucker zu erzeugen vermöge, wie ABELES (a. a. O.), sowie SEEGEN und KRATSCHMER (Pf. 14, 497) behaupteten, ist den Versuchen von PAVY und SIAU gemäss ein Irrthum (J. of phys. 27, 457). Die Grösse der Glykosebildung in Leber und Muskeln hängt sehr wesentlich von der Menge der vorhandenen Enzyme ab, die theilweise wohl an Ort und Stelle entstehen, hauptsächlich aber durch die Lymphe zugeführt werden, die das Blutserum zu den Geweben der Leber und Muskeln hin absondert (RÖHMANN und BIAL, Pf. 52, 137 und 157; C. 1901 b, 315; PICK, Chz. 26, R. 358; Bioch. 1, 102). Störungen der Blutcirculation beeinträchtigen daher häufig auch die Glykosebildung und den Glykosegehalt des Blutes; dass dieser aber beim Abbinden der Leber fast vollständig verschwinde, ist entgegen älteren Beobachtungen nach PAVY (J. of phys. 29, 375) nicht richtig, vielmehr erleidet er nur einen relativ geringen Rückgang, für dessen Höhe sich bestimmte Regeln noch nicht aufstellen lassen.

Das Blut, das die Lebervenen dem Herzen zuführen, soll nach vielen Beobachtern, z. B. DROSDOFF (H. 1, 233), FLÜGGE (Biol. 13, 133), ABELES (C. 87, 1562) und SEEGEN (Pf. 34, 388; C. 97, 179 und 870; Chz. 24, R. 58), bedeutend zuckerreicher sein als das Carotis- und Pfortader-Blut; nach ABELES z. B. betragen die Glykosegehalte (bei Hunden) 0,2 bis 0,1 Proc., nach SEEGEN 0,23 und 0,19 Proc. BUNGE ist der Ansicht, dass diese Differenzen, soweit sie nicht etwa den Unsicherheiten der analytischen Methoden entspringen, vielleicht Folgen der narkotischen oder operativen Eingriffe, jedenfalls aber in keiner Beziehung sicher genug begründet seien; andere Forscher, wie MOSSE (Pf. 63, 613), ZUNTZ (C. 97, 181), JACOBSEN (Chz. 21, R. 62), konnten sie aber überhaupt nicht bestätigen, und auch PAVY bestreitet, dass sie bestehen, vielmehr enthält nach ihm die lebende Leber nicht mehr Glykose als alle übrigen Organe, in denen diese gleichfalls ein normaler und nie fehlender Bestandtheil ist, und das venöse und arterielle Blut sollen stets gleich viel Traubenzucker führen, wenn auch in einer, je nach den Umständen ziemlich wechselnden procentischen Höhe. Besondere Unsicherheiten in dieser Richtung sollen nach LÉPINE und BOULUD das gleichzeitige Stattfinden Glykose-abspaltender und Glykose-zerstörender Vorgänge verursachen, die sich zuweilen zu einem grösseren oder kleineren Theile gegenseitig aufheben (über diese sog. Glykolyse s. weiter unten); in Folge dessen kann z. B. das Blut der Carotis

oft zuckerreicher erscheinen als das der Leber-Venen, und das venöse zuckerreicher als das arterielle (C. r. 137, 475 und 686). — Das Blut und das Plasma der Jugularis enthalten nach HAMBURGER (C. 95, 230) nicht, wie sich erwarten liesse, weniger Zucker als die der Carotis; die Kohlensäure hat nämlich in hohem Grade das Vermögen, Zucker aus den Blutkörperchen in das Plasma überzuführen, während der Sauerstoff umgekehrt wirkt (und zwar auch in defibrinirtem und künstlich mit Zucker versetztem Blute), und durch diese, sich theilweise compensirenden Einflüsse kommt eine, für die Regelung der Oxydationsvorgänge in den rothen Blutkörperchen, sowie des Stoffwechsels in den Geweben höchst wichtige, ausgleichende Thätigkeit zu Stande.

Den bisher erörterten, wesentlich auf BERNARD's Anschauungen aufgebauten Lehren, hat SEEGEN mit grossem Nachdrucke eine völlig abweichende gegenüber gestellt (Pf. 21, 515; 34, 388; 39, 121; 40, 48; C. 84, 876; 86, 809; 88, 612; Chz. 23, R. 211; 26, 1018). Obwohl nämlich das Glykogen in gewissen Fällen, z. B. im überlebenden Muskel (SEEGEN, C. 87, 723), und auch postmortal (vermuthlich unter dem Einflusse von Enzymen) in Glykose überzugehen vermag (PANORMOFF, H. 17, 596; BORUTTEAU, H. 18, 513; BIAL, Pf. 55, 434; BORCHARDT, Pf. 100, 259), so soll es doch normaler Weise an der Bildung des Traubenzuckers so gut wie gar keinen Antheil haben, dieser soll vielmehr fast ausschliesslich aus Fett und Eiweiss hervorgehen, sei es direct (aus dem im Körper schon aufgespeicherten), sei es indirect (aus dem ihm erst neu zugeführten); die Kohlenhydrate wären daher nicht als unmittelbare Quelle der Glykose anzusehen, sondern nur als mittelbare, nämlich als der Wiederergänzung des theilweise verbrauchten Organ-Eiweisses und -Fettes dienende. Auf diese Weise soll, wie auch RÖHMANN (Pf. 41, 411) und MUNK (B. 20, R. 11) annehmen, nicht nur die Leber Glykogen bilden (z. B. die eines 20 kg schweren Hundes täglich über 400 g), sondern auch das Muskelgewebe, und dieses unter Umständen selbst nach Exstirpation der Leber.

Die Entstehung von Kohlenhydraten aus Eiweissstoffen erklären auch PAVY und CREMER (Biol. 29, 484), sowie LANDERGREN (Bioch. 1, 545) für einen normalen und ganz allgemeinen Vorgang, während BIAL (Pf. 55, 434) sowie SCHÖNDORFF (Pf. 82, 60; 88, 339) ihn nur für sehr wahrscheinlich, aber nicht für einwandfrei bewiesen halten; ZUNTZ stellt ihn dagegen in Abrede (C. 99, 299), und ebenso, soweit wirkliche Eiweissstoffe

und nicht PAVY's Glykoproteïne in Betracht kommen, PFLÜGER (Pf. 96, 228); NEUBERG (B. 37, 341) hält alle bisherigen Schlussfolgerungen für unsicher, da, seinen oben angeführten Erfahrungen mit Alanin zufolge (C. 1903 b, 1453), nicht der Kohlenhydrat- (Glykosamin-), sondern der Aminosäuren-Complex des Eiweisses für die Zuckerbildung in Frage kommt; nach STOOKEY endlich (Bioch. 1, 670) geben die Fütterungsversuche sowohl mit Glykoproteïden als auch mit Kohlenhydrat-freien Eiweissstoffen derartig unklare Ergebnisse, dass bestimmte Schlüsse bisher gar nicht möglich sind. Die Ablagerung von Kohlenhydraten auf Kosten von Eiweissstoffen stellte schon BERNARD fest, indem er bei Verfütterung so gut wie Glykogen-freien Fleisches an Hungerthiere starken Ansatz von Leber- und Muskel-Glykogen beobachtete, was auch BOUCHARD und DESGREZ bestätigten (C. r. 130, 816). Es verhalten sich aber in dieser Hinsicht verschiedene Classen des Thierreiches, sowohl im Allgemeinen, als auch einzelnen Eiweissstoffen gegenüber, sehr abweichend: Kaltblüter, z. B. Frösche, die bei reiner Kohlenhydrat-Fütterung viel Glykogen aufspeichern, setzen nach MOSZEÏK (Pf. 42, 556) bei reiner Eiweissfütterung gar keines an; nach SCHÖNDORFF (a. a. O.), sowie BLUMENTHAL und WOHLGEMUTH (Chz. 25, R. 134) ist aber dieser Satz nur dann richtig, wenn Eiweissstoffe zur Anwendung kommen, die, wie Caseïn, Leim, und Gelatine, keine Kohlenhydratgruppen enthalten, während solche, bei denen dies der Fall ist, wie Ovalbumin, reichlich Glykogen ergeben. Warmblüter sollen nach den Fütterungsversuchen von WOLFFBERG und MOSZEÏK (Biol. 12, 277), NAUNYN, KÜLZ, und MERING (Pf. 14, 282), mehr Glykogen ablagern, wenn sie eine aus Eiweiss und Kohlenhydraten gemischte Kost, als wenn sie allein Kohlenhydrate enthalten, was indess MUNK (Pf. 58, 309) bestreitet, und ebenso PFLÜGER (Pf. 96, 235, 251, 255, 260). Nach BENDIX (H. 32, 479; C. 1901, 468) wird jedoch zweifellos auch bei reiner Eiweissfütterung viel Glykogen gebildet, und auffälliger Weise aus Caseïn, Gelatine, u. dergl. Stoffen oft sogar mehr als aus Ovalbumin, vielleicht weil dessen Glykosamingruppen nicht unter allen Umständen genügend verwerthbar sind; aber auch diese Schlussfolgerungen erklärt PFLÜGER (Pf. 96, 263) für gänzlich hinfällig, um so mehr, als selbst bei andauernder Eiweissmast kein Glykogen angesetzt wird, ja diese bei Diabetikern gerade zur Erreichung des entgegengesetzten Zieles dient, nämlich zur Einschränkung der Bildung von Kohlenhydraten (Pf.

96, 260 und 374). Pepton wird in der Leber ebenfalls verzuckert (SEEGEN, Pf. 28, 99; 37, 325; 41, 515; SEEGEN und KRATSCHMER, B. 13, 2090 und 14, 1575), und nach LÉPINE (C. r. 115, 304) kann man auch mittelst frischen arteriellen Hundeblutes aus Pepton bis 10 Proc. Glykose erhalten; nach GIRARD ist aber die Verzuckerung des Peptons in der Leber, falls sie überhaupt stattfindet, quantitativ ohne jeden Belang (Pf. 41, 294), und bei der Durchblutung überlebender Hundeleber mit peptonhaltigem Blute gemäss SEEGEN's Vorschrift vermochte KRAUS keine Entstehung von Glykogen oder Glykose nachzuweisen (Pf. 90, 630; 98, 452). — Für die Abspaltung von Kohlenhydraten aus Eiweissstoffen pflegt man als typischen Beleg meist die 1885 von MERING entdeckte Einwirkung des Phloridzins anzuführen, die u. a. in einer specifischen Reizung des Nieren-Zellgewebes, und in vorübergehender Abscheidung von Glykose im Harne zu Tage tritt. Bei äusserst fettarmen und nahezu glykogenfreien Hungerthieren, z. B. Hunden, wird nun auf Eingabe von Phloridzin Traubenzucker in solchem Umfange secernirt, dass allein das Eiweiss seine Muttersubstanz sein kann; seine Menge erweist sich auch annähernd proportional der Zersetzung des Eiweisses, deren stickstoffhaltige Producte gleichzeitig im Magen auftreten (CREMER und RITTER, Biol. 29, 176 und 256; PRAUSNITZ, Biol. 29, 168; KUMAGAWA und MIURA, C. 99, 299), die aber nicht nur in der Leber erfolgt, sondern, wie ihre Fortdauer nach der Leber-Exstirpation beweist, in den sämmtlichen Körpergeweben (SEEGEN, C. 86, 809 und Pf. 37, 348; ZUNTZ und VOGELIUS, C. 93b, 100; HAMMARSTEN, H. 19, 19; KOSSEL, C. 93, 787; KOSSEL und NEUMANN, B. 27, 2215; PICK, C. 94b, 55); nach MINKOWSKI können hierbei aus 100 g Eiweiss 40 bis 45, nach MERING sogar 60 bis 85 g Traubenzucker hervorgehen. Als Erscheinungen analoger Art betrachteten SEEGEN und THIERFELDER die Abscheidung bedeutender Mengen Glykuronsäure-Verbindungen im Harne fast glykogen- und fett-freier Hungerthiere nach Eingabe der betreffenden Reizmittel, und RENZI und REALE (Chz. 21, R. 283) das Auftreten von Glykose im vorher zuckerfrei gewesenem Harne rationell behandelter Diabetiker nach dem Verzehren gewisser Eiweissstoffe, z. B. Nucleïne.

Ueber den Mechanismus der erwähnten Reaction, deren Stattfinden übrigens nach PFLÜGER (Pf. 96, 290) noch sehr berechtigten Zweifeln unterliegt, herrscht noch völlige Ungewissheit. Nach CREMER, VOIT, KOSSEL (H. 26, 165), und GRUBER (Biol. 42,

407), wird das Nahrungseiweiss, z. B. bei der Assimilation, in stickstoffhaltige und stickstofffreie Complexe gespalten; letztere gehen in den Harn über, erstere, besonders soweit sie schon ein Skelett von sechs Kohlenstoffatomen enthalten (wie Leucin, Arginin, Histidin, Lysin), oxydirt der Organismus zu Kohlenhydraten; diese werden beim Diabetiker, oder auf Eingabe von Phloridzin hin, direct im Harne abgeschieden (MÜLLER und SEEMANN, C. 99, 1130), im Bedarfsfalle auch weiter zu Glykuronsäure oxydirt (SCHMIEDEBERG und KOSSEL, Pf. 30, 484; Biol. 23, 475), normaler Weise aber als Glykogen aufgespeichert (FRENTZEL und SCHREUER, C. 1902, 1409), und zwar können nach CREMER und VOIT bis 80 Proc. vom Kohlenstoffgehalte des Eiweisses durch diese „Glykogenstufe“ gehen. Mit Recht macht aber GRUBER selbst (a. a. O.) darauf aufmerksam, dass solchen Erklärungsversuchen zunächst nur ein rein teleologischer Charakter zukommt, und dass man sich von den Einzelheiten, z. B. von den auch seitens LOEW's (C. 1902, 531) angenommenen Condensationen abgesprengter CHOH-Gruppen zu Kohlenhydraten, Spaltungen abgelöster Theilstücke in Kohlenhydrate und stickstoffhaltige Substanzen, und dergleichen mehr, keinerlei zureichende Vorstellung zu bilden vermag.

Ablagerung von Kohlenhydraten auf Kosten von Fetten konnte MERING (Pf. 14, 282) bei der Verfütterung von Fettstoffen nicht beobachten, wenigstens nicht in der Leber; nach BOUCHARD und DESGREZ (C. r. 130, 816) findet sie allerdings in der Leber nicht statt, dagegen in den Muskeln, während sie nach WEISS (H. 24, 542) doch auch in der Leber erfolgt, und zwar besonders durch Umwandlung der Fettsäuren. Bleibt also, mit Rücksicht auf diese differirenden Befunde, und auf die nach LOEWI (Chz. 26, R. 6) in Folge secundärer Wirkungen leicht möglichen Täuschungen, der Einfluss des Nahrungsfettes auch zweifelhaft, so soll es doch nach SEEGEN, CHAUVEAU (C. r. 122, 429, 1098, 1163, 1169, 1303; 125, 1070) und BOUCHARD (C. r. 127, 464) fraglos feststehen, dass Kohlenhydrate in grossem Maassstabe durch Oxydation des Körperfettes innerhalb des Organismus gebildet werden können, z. B. bei arbeitenden Hungerthieren; BERTHELOT (C. r. 127, 491), HANRIOT (C. r. 127, 561), ZUNTZ (C. 96b, 390; 97, 428; 98, 264; 98b, 369; Pf. 83, 557), PFLÜGER (Pf. 96, 290), und LANDERGREN (Bioch. 1, 546) bestreiten aber auch die Richtigkeit dieser Beobachtungen und Schlussfolgerungen. — Als Beispiel der Abspaltung von Kohlenhydraten aus

Fettstoffen erwähnten HARTOGH und SCHRUM (Chz. 24, R. 368) das Auftreten grosser Mengen Traubenzucker im Harne glykogenarmer Hungerthiere nach Verfütterung mit Phloridzin versetzter fettreicher Nahrung; MERING (Pf. 14, 282) und GRANDIS (C. 90b, 755) glaubten diese Erscheinung nicht in gleichem Sinne deuten zu sollen, nach ROSENQVIST (C. 99b, 450) und NICCOLINI (Bioch. 2, 229) tritt aber die Entstehung von Traubenzucker aus Fetten auch im Verhalten gewisser, an Reserve-Kohlenhydraten und Eiweissstoffen völlig verarmter Diabetiker ganz unverkennbar zu Tage.

Dass umgekehrt auch Eiweissstoffe und Fette aus Kohlenhydraten hervorzugehen vermögen, darf als sicher bewiesen gelten. Ansatz von Eiweiss beobachtete LOEWI (Chz. 26, R. 54) bei Verfütterung von Zuckerarten und Producten völliger Eiweissverdauung durch Pankreas in reichlichem Maasse; auf die Entstehung von Eiweiss aus Kohlenhydraten und Fetten wies schon PFLÜGER hin (Pf. 10, 331), und ein treffendes Beispiel in dieser Hinsicht liefert nach BATAILLON und COUVREUR (C. 93b, 100) die Verpuppung der Seidenraupen, bei der das vorher massenhaft angehäufte Glykogen und Fett plötzlich verschwindet, ohne dass irgend welche Zuckerbildung stattfindet, während zugleich grosse Mengen Albuminate und plasmatische Stoffe auftreten (s. auch FARKAS, Pf. 98, 490). — Die Bildung von Fetten aus Kohlenhydraten folgerten bereits DUMAS, sowie BOUSSINGAULT und PERSOZ (C. r. 18, 531; 20, 1726; 21, 70) aus der Thatsache, dass ausschliesslich mit Honig genährte Bienen fortfahren, Wachs zu erzeugen, und dass die Zufuhr löslicher Kohlenhydrate bei Kühen die Beschaffenheit des Milchfettes, und namentlich dessen Gehalt an flüssigen Fettsäuren merklich beeinflusst, wie neuerdings auch MAYER (Chz. 16, R. 50) bestätigt fand. Nach HANRIOT (C. r. 114, 371) sollen grössere Mengen Zucker, in verdünnter Lösung auf nüchternen Magen genossen, beinahe quantitativ in Fett übergehen, wobei der Respirationsquotient weit über die Einheit ansteigt, was bei einfacher Verbrennung nicht möglich wäre (HANRIOT und RICHET, Bl. III, 48, 82); ähnliche Erscheinungen beobachtete BLEIBTREU (Pf. 56, 64) bei der Fettmast mittelst Kohlenhydraten, doch sind die den Respirationsquotienten betreffenden Verhältnisse so verwickelt und von so vielen Umständen abhängig, dass sich eindeutige Folgerungen kaum aus ihnen ziehen lassen (BERTHELOT, A. ch. VII, 11, 155; BLEIBTREU, Pf. 85, 345). Durch die Fütterungsversuche von CHANIEWSKI

(Biol. 20, 179), MEISSL (Biol. 22, 63), RUBNER (Biol. 22, 372), TSCHERWINSKI (L. V. 29, 317), STROHMER (W. 88, 598), SOXHLET und VOIT (B. 20, R. 19), KÜHN (L. V. 44, 1), SOSKIN (L. V. 42, 157), LEHMANN und VOIT (Biol. 42, 619), MEISSL und BERSCH (Ö. 31, 102), WEISER und ZAITSCHEK (Pf. 93, 128), u. A., ist die Fettbildung aus Zuckern und Kohlenhydraten, — allerdings nur eine allmähliche und nicht quantitative —, bei Wiederkäuern, Hunden, Schweinen, Gänsen, u. s. f., mit Sicherheit nachgewiesen, ohne dass es jedoch gelungen wäre, über den nach PFLÜGER (Pf. 77, 551) und nach MAGNUS-LEVY (C. 1902, 1410; 1902 b, 387) vermuthlich sehr verwickelten Hergang dieses synthetischen Processes Licht zu verbreiten. Die Art des entstehenden Fettes ist nach LUMMERT (Pf. 71, 176) identisch mit der dem betreffenden Thiere eigenthümlichen, es bilden also z. B. Hunde das charakteristische Hundefett; nach ROSENFELD (Chz. 26, 1110) ist dies aber nicht allgemein der Fall, es soll vielmehr nicht selten bei Säugethieren, Vögeln, und Fischen, auch anderes, namentlich an Oelsäure ärmeres Fett abgelagert werden. Gleichbleibende Verhältnisse sind aber in dieser Beziehung schon deshalb gar nicht zu erwarten, weil sich, dem Befunde PFLÜGER's gemäss, die Umwandlung der Kohlenhydrate in hohem Grade vom Ernährungszustande der Thiere abhängig erweist (Pf. 82, 376): bei gut genährten Individuen, die reich an Glykogen und Verbindungen mit Kohlenhydratgruppen sind, geht z. B. überschüssige Stärke in Glykose und weiterhin in Fett über; bei schlecht genährten und an Kohlenhydraten schon verarmten giebt überschüssige Stärke zunächst auch Glykose, weiterhin aber Glykogen und Kohlenhydratgruppen-enthaltende Verbindungen; endlich kann, wenn die verabfolgte Nahrungsmenge nur klein, und dabei relativ stärkereich ist, Glykose bei der Resorption direct oxydirt werden, wie dies auch CREMER voraussetzt (Biol. 42, 428).

Das Glykogen der Leber und der Muskeln, sowie der Zucker des in allen körperlichen Organen circulirenden Blutes, unterliegen fortwährenden Spaltungen und Oxydationen, und die Energie, die bei diesen Spaltungen, sowie bei der Oxydation der Spaltungsproducte durch den in das Protoplasma der Muskelfasern eingedrungenen Sauerstoff frei wird, hat man nach BERNARD als die wesentliche Quelle der Wärme- und Arbeits-Production des Organismus zu betrachten; das Fett und das Eiweiss des letzteren wird nach BERNARD in der Regel nicht angegriffen, so lange noch Glykogen vorhanden ist, und erst wenn

es an diesem zu fehlen beginnt, wie z. B. bei verhungernden Individuen oder bei arbeitenden Hungerthieren, gelangt zunächst das in der Leber schon vorhandene oder in sie zu transportirende Fett zur Verbrennung (körperliches, wie als Nahrung zugeführtes), und zwar nach CHAUVEAU (a. a. O.) nur indirect, nämlich nach primärer Umlagerung in Kohlenhydrate, nach ZUNTZ (C. 96b, 390; 97, 248), ZUNTZ und HEYDEMANN (C. 98, 264), und FRENTZEL (Pf. 68, 212) aber überwiegend, vielleicht sogar ausschliesslich direct; das stets nur in relativ geringem Umfange disponible Eiweiss kommt nach den genannten Forschern erst in zweiter Linie in Frage, und sein Zerfall findet, wie die nur mässige Zunahme stickstoffhaltiger Ausscheidungsproducte bestätigt, immer in möglichst geringer Ausdehnung statt, und erweist sich der geleisteten Arbeit nicht als äquivalent. Der im Körper aufgehäufte Vorrath an Glykogen verschwindet bei der Leistung von Arbeit, er vermehrt sich dagegen im Ruhezustande, oder wenn man die Muskeln künstlich zur Ruhe zwingt, z. B. durch Durchschneidung ihrer zugehörigen Nerven (BERNARD, C. r. 48, 683; CHANDELON, Pf. 13, 626; MARKUSE, Pf. 39, 435; SEEGEN, C. 85, 1832; KÜLZ, Pf. 24, 42; MARCHÉ, Biol. 25, 163); ist ohne Nahrungszufuhr bloss eine gewisse, sehr geringe Wärmemenge zu produciren, wie z. B. beim Winterschlafe vieler Thiere, so sinkt der Glykogengehalt nur sehr langsam und allmählich, dagegen fällt er viel stärker und rascher, wenn es sich um Hungerthiere handelt, und zwar zuweilen in der Leber schneller als in den Muskeln (ALDEHOFF, Biol. 25, 187), zuweilen aber auch umgekehrt (LUCHSINGER, Pf. 18, 472); bei Hühnern z. B. ist nach sechs Hungertagen das Leberglykogen fast gänzlich verschwunden, das Muskelglykogen jedoch noch deutlich vorhanden, und bei Kohlenhydrat-Zufuhr ergänzt sich ersteres sehr rasch wieder, letzteres erst nach 12 bis 16 Stunden (HERGENHAHN, Biol. 27, 215). Ausserordentlich mehr als selbst tagelanges Hungern erschöpft aber mehrstündige starke Bewegung und angestrengte Arbeitsleistung den Glykogenvorrath, und zwar besonders jenen der Leber (KÜLZ, C. 91, 707). In den Muskeln wird das Glykogen unter anfänglichem Steigen und darauf folgendem Fallen des Glykogengehaltes, ebenfalls der Thätigkeit entsprechend aufgezehrt (RANKE 1865; NASSE, Pf. 2, 97 und 14, 473; SEEGEN, Pf. 50, 319; ALDEHOFF, C. 89, 23; MOLINARI, C. 89b, 372); die arbeitenden Muskeln verbrauchen etwa sechsmal mehr Glykose als die ruhenden, und auch nach dem Aufhören der Arbeit ist der Zuckerbedarf noch der fünf- bis zweifache des normalen, offenbar

weil der erschöpfte Glykogenvorrath wieder ergänzt werden muss (SEEGEN, C. 85, 1832; MORAT und DUFOURT, C. 92b, 798 und 93, 615). Den stärksten Verbrauch an Traubenzucker weist nach CADÉAC und MAIGNAN (C. r. 134, 1000; 136, 120) der Herzmuskel auf, und erzeugt und enthält deshalb auch die meiste Glykose, nämlich 0,08 bis 0,10 Proc., während allen anderen gestreiften Muskeln ein viel geringerer Gehalt, und den glatten nur ein ganz minimaler zukommt. So lange die Leber dies vermag, führt sie, wie KAUFMANN (C. 87, 1222) und CHAUVEAU (C. r. 103, 974) zeigten, dem Blute, und damit den Muskeln, desto mehr Zucker zu, je mehr Arbeit oder Wärme zu produciren ist; kühlt man daher z. B. Kaninchen durch kaltes Wasser oder kalte Luft andauernd ab, so ist das Glykogen der Leber schon nach wenigen Stunden bis auf Spuren verschwunden (KÜLZ, Pf. 24, 1 und 46).

Versuche, die obigen, wesentlich von BERNARD aufgestellten, und mit grosser Anschaulichkeit entwickelten Grundgesetze, durch Ermittelung der quantitativen Verhältnisse zwischen Zuckerverbrauch und Arbeits- oder Wärme-Erzeugung weiter zu festigen, führten nicht zu den gewünschten Ergebnissen. SEEGEN (C. 94b, 795; 95b, 233; 96b, 392; 97, 247), und CAVAZZANI (Chz. 19, R. 72) folgern aus dem Mangel an Parallelität zwischen Arbeitsleistung und Glykogenverbrauch des Muskels, sowie aus der ungleichmässigen und stets sehr unvollständigen Ausnutzung des Glykogens, dass letzteres keinesfalls schon an sich eine irgend wesentliche Kraftquelle darstellen, dass vielmehr als solche allein der Blut-Zucker in Betracht kommen könne; nach MOSSE (Pf. 63, 613) und SCHENCK (Pf. 65, 326) ist aber die Leber gar nicht im Stande, Traubenzucker in einer Menge zu bilden und in das Blut überzuführen, die auch nur annähernd der thatsächlichen Production an Arbeit und Wärme äquivalent wäre. Auch Hülfshypothesen, wie die von THIERFELDER und FICK (C. 93, 616), denen gemäss nur die Arbeitsleistung auf Kosten verbrennender Kohlenhydrate erfolgen soll, die Wärmeerzeugung aber (wenigstens solange es an Kohlenhydraten und Sauerstoff nicht fehlt) auf Kosten von Eiweissstoffen oder Fetten, lassen sich weder einwandsfrei begründen, noch reichen sie hin, um die angedeuteten Widersprüche zu beheben.

Um diesen zu entgehen, und zu klaren und einheitlichen Anschauungen zu gelangen, ist es nach PAVY, dessen Ansichten weiter unten im Zusammenhange entwickelt werden sollen, sowie nach PFLÜGER unabweislich, die vorstehend erörterten, von BER-

NARD (C. r. 48, 683) begründeten, von RUBNER (Biol. 15, 192), SEEGEN (Pf. 50, 319; C. 92b, 84), u. A., weiter entwickelten Theorien vollständig fallen zu lassen, und einen gänzlich verschiedenen Standpunkt einzunehmen, der sich wesentlich den älteren Lehren LIEBIG's nähert (A. 153, 1). Nach PFLÜGER verbrennt nämlich der lebende Körper, und zwar auch der schwer arbeitende, in erster Linie nicht Kohlenhydrate oder Fette, sondern, so lange dieses in ausreichender Menge vorhanden ist, ausschliesslich Eiweiss. Nicht den Kohlenhydraten oder Fetten wohnt die Fähigkeit inne, den Stoffwechsel des Organismus (auch noch weit über seine Bedürfnisse hinaus) zu steigern, sondern nur dem Eiweisse, da allein dieses eine Vermehrung der für die Höhe des Stoffwechsels maassgebenden Menge der Zellsubstanz ermöglicht. Bei genügender Zufuhr von Eiweiss trägt daher dieses allein die Kosten der gesammten Muskelarbeit, und verabfolgt man neben reichlichem oder gar überschüssigem Eiweisse noch stickstofffreie Substanzen, so werden diese nicht zersetzt, sondern aufgespeichert, die Fette als solche, und die Kohlenhydrate nach Umlagerung in Fette; in allen anderen Fällen können Kohlenhydrate und Fette ausschliesslich indirect als Kraftquellen zur Geltung kommen, indem sie dazu dienen, Eiweiss neu aufzubauen, oder dessen verbrauchte Mengen wieder zu ergänzen (Pf. 50, 98, 330, 396; 51, 229 und 317; 53, 329; 77, 464). Die mittelbare Quelle der körperlichen Energie kann also allerdings ebensowohl wie in Eiweissstoffen auch in Fetten und Kohlenhydraten liegen, ob letztere aber gegebenen Falles wirklich in Frage kommen, wird wesentlich vom Ernährungszustande des Individuums bezw. seiner Muskeln abhängen (Pf. 96, 333 und 350).

Diese PFLÜGER'schen Lehren, mit denen auch wichtige Beobachtungen von KUMAGAWA (Chz. 19, R. 58), KUMAGAWA und KANEDA (C. 96, 719), SIEGFRIED (H. 21, 360), VOIT und KORKUNOFF (Biol. 32, 58), SCHENCK (Pf. 61, 535), und RUBNER (Bioch. 1, 189) im Einklange stehen, werden jedoch zur Zeit noch nicht allgemein, mindestens nicht ihrer ganzen Tragweite nach, anerkannt. Die positiven Ansichten ihrer Gegner stimmen jedoch keineswegs überein. MUNK z. B. ist der Meinung (C. 96, 969; 96b, 391), PFLÜGER habe nur bewiesen, dass Eiweiss die Quelle der Muskelkraft sein könne, nicht dass sie es sein müsse; bei Mangel an stickstofffreier Nahrung ersetze freilich das Eiweiss diese so weit als möglich, und wie hinsichtlich aller übrigen Leistungen, so auch betreffs der Muskelarbeit; normaler Weise geschehe letztere

aber in erster Linie auf Kosten stickstofffreier Substanzen. Auch nach KRUMMACHER (Biol. 33, 108) muss es erst an diesen und ihrem Ersatze fehlen, bevor eine Zersetzung des Eiweisses beginnt, die überdies nie äquivalent oder proportional der Arbeitsleistung verläuft. SPECK unterscheidet zwischen reichlich und ungenügend ernährten Individuen (C. 96, 563): aus reichlicher oder mindestens dem Bedarfe entsprechender Nahrung verbrauche der Körper zunächst das Eiweiss, sättige die Zellen mit flüssigen Albuminaten (die nicht identisch mit jenen der festen Gewebe und Organe sind), und speichere Fett und Kohlenhydrate auf; bei Mangel an Nahrung verbrauche er zunächst die letzteren, sodann das flüssige und zuletzt erst das feste Organ-Eiweiss, dieses unter beginnendem Zerfalle des Zellgewebes. Nach CASPARI (Pf. 83, 509) und KAUP (Biol. 43, 221) endlich ermöglichen die stickstofffreien Stoffe, und vor allem die Kohlenhydrate, bedeutende Schonung des Körper-Eiweisses, und grosse Ersparniss an Nahrungs-Albuminaten, und bei ausreichender Zufuhr an Kohlenhydraten kann auch die schwerste Arbeit allein auf deren Kosten geleistet werden, nicht nur ohne Eiweiss-Zersetzung, sondern oft sogar noch unter geringem Neuansatze von Eiweiss.

Was den eigentlichen physiologischen Nutzeffect bei der Zersetzung im Körper anbelangt, so fand diesen RUBNER (Biol. 19, 384) in runden, nach STOHMANN's Bestimmungen corrigirten Zahlen, für je 1 g Kohlenhydrate, Eiweiss, und Fett zu 4000, 4800, und 9500 Cal.; bis zu einem gewissen Grade ist bei der physiologischen Verbrennung eine gegenseitige Vertretung der Nährstoffe möglich, und es besteht z. B. zwischen 240 g einer Zuckerart und 100 g eines Fettes Isodynamie, der aber keineswegs allgemeine Gültigkeit und Uebertragbarkeit auf beliebige Vorgänge zukommt. Die Vorschläge von CHAUVEAU (C. r. 125, 1070; Z. 48, 577 und 586), die dahin gingen, an Stelle der Verbrennungswärmen die sog. „glykogenetischen Vermögen“ zu setzen, d. h. die Fähigkeit, bei der Hydrolyse oder theilweisen Oxydation Glykogen zu liefern, wurden von ZUNTZ als unbegründet und unzulässig erwiesen (C. 98b, 369); nach ZUNTZ (Pf. 83, 557), ZUNTZ und HEYNEMANN (C. 98, 264), sowie FRENTZEL und REACH (Pf. 83, 477), kann kein Zweifel daran herrschen, dass, in so weit eine Vertretung der Kohlenhydrate, Eiweissstoffe, und Fette zu Zwecken der Arbeitsleistung von Muskeln stattfindet, sie im Verhältnisse der Verbrennungswärmen erfolgt; eine vollständige, der Theorie entsprechende Ausnutzung tritt aber niemals ein, vielmehr ist die

Verbrennung schon bei den Eiweissstoffen, und noch mehr bei den Fetten, stets eine unvollkommene, so dass sich in der Regel Kohlenhydrate und Albuminate als annähernd gleichwerthig erweisen, während die Fette ihnen in bloss mässigem, oft sogar in nur sehr geringem Betrage (10 Proc.) überlegen bleiben.

Unter den pathologischen Zuständen, die mit dem Umsatze der Kohlenhydrate zusammenhängen, nimmt die wichtigste Stelle die sog. Zuckerkrankheit oder der Diabetes ein. Bereits weiter oben wurde darauf hingewiesen, dass der Diabetes keine einheitliche Krankheitsform darstellt, dass vielmehr alle nur denkbaren Uebergänge und Zwischenstufen von den leichten Erscheinungen der alimentären und der sog. transitorischen Glykosurie (die oft als nebensächliche Folge bei Leiden der verschiedensten Art, heftigen Reizen, starken psychischen Erregungen, u. s. f., auftritt) zu jenen schweren Fällen hinüberführen, bei denen auch reine Fleischnahrung die andauernde Ausscheidung grosser Glykosenmengen nicht zu verhindern vermag, und zweifellos tiefgehende Zersetzungsvorgänge nicht nur des Nahrungs-, sondern auch des Organ-Eiweisses in Frage kommen (RUMPF, Chz. 24, 485; UMBER, Chz. 25, 924). Ueber Ursache und Wesen der Zuckerkrankheit sind umfassende Theorien aufgestellt worden, deren Gesammtheit eine ausgebreitete Literatur für sich bildet; an dieser Stelle seien zunächst bloss die wichtigsten und nur in ihren Grundzügen dargelegt, während eine kurze zusammenfassende Besprechung erst zu Ende dieses Abschnittes erfolgen soll. Als Veranlassungen des Diabetes werden hauptsächlich betrachtet:

1. Erkrankung der Leber, z. B. durch Hyperämie (BERNARD; SCHIFF), in Folge deren eine übermässige Zuckermenge gebildet, und dem Blute zugeführt wird, wodurch Hyperglykämie, und als deren Folge Glykosurie auftritt (BRUCE, C. 88, 16). Hiergegen ist jedoch, obwohl es Mittel giebt, die in solchem Sinne direct auf die Leber wirken, wie z. B. Diuretin (ROSE, Bioch. 2, 63), nach BUNGE zu bemerken, dass bei specifischen schweren Leberkrankheiten kein Zucker in den Harn übergeht; auch behauptet SEEGEN (C. 87, 1207), dass auf starke Kohlenhydratzufuhr hin nicht selten nur der Zuckergehalt des Harnes wachse, nicht aber jener des Blutes (?), so dass die Glykosurie keine Folge gesteigerter Glykämie sein müsse; umgekehrt soll z. B. bei Kühen Pilocarpin den Zuckergehalt des Blutes und der Milch erhöhen, während der des Harnes ganz unverändert bleibt (CORNEVIN, C. r. 116, 263). Bei manchen Leberkrankheiten tritt ausserdem alimentäre

Glykosurie als Begleiterscheinung auf, ohne aber erfahrungsgemäss ein Anzeichen von Diabetes zu bilden (INGEBRANS und DEHON, Bioch. 1, 436).

2. Erkrankung der Nieren, in Folge deren diese den Traubenzucker nicht mehr in normaler Weise durch das Epithel der Harncanälchen (tubuli contorti) in die Gefässbahnen zurückleiten, sondern ihn, — vermuthlich in den MALPIGHI'schen Knäueln, und nach OVERTON (Z. Ph. 22, 192) unter activer Betheiligung des Zellgewebes —, vom Blute aus in den Harn, also vom Orte der geringeren zu dem der höheren Concentration hin, überführen. Gegen diese Theorie erhebt BUNGE den Einwand, dass sie nicht erkläre, warum trotz solchen abnormen Uebertrittes von Zucker. der Zuckergehalt des Blutes der Diabetiker ebenfalls grösser als der normale sei; stört man nämlich nachweislich durch Eingabe oder Injection gewisser Mittel die Nieren in ihrer Function, und macht sie „durchlässig" für Glykose, so erfolgt nach MERING (1885) und ZUNTZ (C. 96, 613), zugleich mit einer ausserordentlich starken Abscheidung von Glykose im Harne, stets auch eine sehr erhebliche Abnahme der Menge des Blutzuckers. Das bekannteste Specificum aus der Reihe der erwähnten Mittel ist das schon oben erwähnte Phloridzin, das nach CREMER und VOIT (Biol. 27, 59), LUSK (Biol. 36, 82), KOSSA (Biol. 40, 324), LOEWI (Chz. 26, R. 5), u. A., bei der Verfütterung, noch mehr aber bei der Injection, zunächst eine so intensive „Ausschwemmung" des im Körper vorhandenen Traubenzuckers bewirkt, dass dieser im Nierenzellgewebe nicht selten direct mikroskopisch nachweisbar ist (SEELIG, C. 96b, 200); weiterhin bringt es auch per os verabfolgte oder injicirte Zuckerarten zur sofortigen Secernirung, z. B. Glykose, Fruktose, Saccharose, Maltose, Laktose; aus Gemischen von Glykose und Saccharose wird jedoch relativ mehr Saccharose abgeschieden, und nach Injection von viel Fruktose nicht diese, sondern Glykose (SPIRO und VOGT, C. 1903, 180; SCHLESINGER, C. 1903b, 1464).

Die Deutung des sog. Phloridzin-Diabetes ist übrigens bisher noch unsicher (PFLÜGER, Pf. 96, 383); PAVY stellte MERING's Behauptung von der Abnahme des Blutzuckers in Abrede; KNOPF (Bioch. 1, 512) verweist auf den Mangel jeglicher Proportionalität oder Parallelität zwischen der Dosis des Phloridzines und der Höhe der Zuckerausscheidung, auf die abnormen individuellen Schwankungen, und auf den unerklärlichen Einfluss mancher Zusätze, z. B. Asparagin oder Harnstoff; DOMINICIS (Bioch. 1, 598)

vermisst positive Beweise für die Erhöhung der „Durchlässigkeit", die an sich ebensowohl möglich wäre, wie etwa deren Verminderung, die bei gewissen Complicationen der Schwangerschaft eintritt (BENTIVEGNA, Bioch. 1, 792); endlich kann auch nach PAVY (J. of phys. 29, 467) die grosse Menge der Glykose unmöglich aus dem Blute stammen, wenngleich BLUMENTHAL (Bioch. 1, 631) dessen Eiweiss an Hexosengruppen verarmen sah. PAVY vermuthet vielmehr, dass, ähnlich wie die Milchdrüse unter dem Einflusse gewisser Blutbestandtheile Laktose bildet, so die Niere auf den Reiz des Phloridzines hin unmittelbar Glykose abscheide, anfangs durch Abspaltung locker gebundener Kohlenhydratgruppen, z. B. aus den Glykose-Eiweiss-Verbindungen des Blutes, die normaler Weise unverbrennbar sein sollen (STILER und LUSK, C. 1903b, 1019), und später durch Zersetzung von Protoplasma, auf die auch die Nekrose eines Theiles des Nierenzellgewebes hinweist.

3. Störungen des respiratorischen Stoffwechsels (VOIT und PETTENKOFER); von diesem ist aber nachgewiesen, dass er nicht wesentlich von der Norm abweicht, und zwar selbst in sehr schweren Fällen (WEINTRAUD und LAVES, H. 19, 603). Bei genügender Zufuhr passender Nahrung wird von Diabetikern ebenso viel Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure abgegeben wie von Gesunden; die Ausnutzung des Fettes und Eiweisses zeigt sich nicht oder kaum merkbar verändert (MERING; LÜTHJE, Chz. 24, R. 112; PAUTZ und VOGEL, Biol. 32, 197; PFLÜGER, a. a. O.; MANDEL und LUSK, Bioch. 1, 788), das „Calorien-Bedürfniss" nicht gesteigert, und selbst eine einmalige grössere Zufuhr von Kohlenhydraten erhöht den respiratorischen Quotienten nicht unbedingt, weil keineswegs Zersetzung der Kohlenhydrate stattfinden muss, sondern auch Aufspeicherung in Form von Glykogen erfolgen kann.

4. Excessive Ferment-Thätigkeit, der die „labile Constitution" des erkrankten Plasmas nicht widerstehen kann (WORM-MÜLLER, Pf. 36, 172; KNAAK, C. 89, 616), und ungenügende Regulirung der Thätigkeit diastatischer Enzyme in Folge Kohlensäure-Mangels in den Geweben (EBSTEIN, C. 89b, 1028); durch Injection von Diastase wollten daher KUSSMAUL (1874), sowie LÉPINE und BARRAL (C. r. 123, 1014) Verminderung der Zuckerausscheidung erzielt haben; andere Forscher fanden aber ihre Angaben nicht bestätigt, und man darf sie für desto unwahrscheinlicher erachten, als sich der Ort jener vermeintlichen Ferment-Thätigkeit nicht

angeben lässt; auch liegen, nach BUNGE, keine blossen Störungen und Schwankungen der Regulirung, bald nach dieser, bald nach jener Seite vor, sondern das Blut der Diabetiker ist immer und fortdauernd an Glykose reicher als das normale. Dass Syzygium- und Myrtillus-Präparate, die angeblich besondere Glykoside enthalten, sowie verschiedene andere Heilmittel eine specifisch regulirende Wirkung auf die Thätigkeit der Enzyme ausüben sollen, ist durchaus strittig (KOBERT und KROHL, C. 92, 177 und Chz. 15, 1471; VIX, Chz. 17, R. 124; HILDEBRANDT, C. 93, 357; OEFELE, Chz. 17, R. 167; BOHLAND, C. 94b, 890; FALK, B. 20, R. 649; BOERSCH, Chz. 25, 126). Opium, Morphium, Codeïn, Antipyrin, Salicylsäure und ihre Derivate, Alkalien aller Art nebst deren Carbonaten oder Phosphaten, und noch mancherlei andere Mittel, bringen zwar in vielen Fällen wirklich vorübergehende Besserung, auf welchen Ursachen diese beruht, ist aber bisher völlig unbekannt (KOBERT; RICHTER, C. 99, 537; CAPPARELLI, Chz. 27, R. 41; KAUFMANN, Bioch. 1, 490), und mit der vorliegenden Theorie kann sie nicht leicht in Verbindung gebracht werden.

5. Kohlenhydrat-Atrophie der Gewebe, so dass, in Folge Degeneration der Zellen, im Organismus allerorten viel Glykogen auftritt, das die „synthetische Kraft" des erkrankten Organismus nicht auszunutzen vermag, und es als Glykose abscheidet (KRAWKOW, C. 92b, 798); für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht nach KAUFMANN (C. r. 120, 567) namentlich die Thatsache, dass das Blut normaler Thiere im Liter 20 bis 25, das diabetischer aber bis 500 mg Glykogen enthält, also mit diesem nächsten Mutterstoffe des Traubenzuckers in hohem Grade überladen ist.

6. Verringerte Fähigkeit des Organismus, den der Nahrung entstammenden Traubenzucker über eine gewisse enge Grenze hinaus normal zu verwerthen, der Muskelgewebe, den Blutzucker auf normale Art weiter umzusetzen (SEEGEN, C. 88, 612), und insbesondere der Leberzellen, den ihnen zugeführten Zucker in normaler Weise festzuhalten (PAVY). — Nach PAVY, dessen Anschauungen sich von jenen BERNARD's in allen hauptsächlichen Punkten durchgreifend unterscheiden, ist nämlich die sog. Glykogen-Theorie BERNARD's gänzlich unrichtig, und namentlich zur Erklärung des Diabetes unbrauchbar. Das Pfortaderblut, das normaler Weise 0,6 bis 1,0 pro Mille Glykose enthält, nimmt allerdings, nach der Einfuhr von Kohlenhydraten in den Verdauungscanal, bedeutend (bis 1,5, ja bis 5 pro Mille) an Zucker (wesentlich an Traubenzucker) zu, und transportirt diesen in die

Leber; die gesunde Leber hält aber allen ihr zugeführten Zucker fest, und bewirkt regulatorisch eine gleichmässige Zusammensetzung des gesammten Blutes, denn das Blut der Lebervene hat in Wahrheit nicht einen grösseren, sondern genau den nämlichen Zuckergehalt wie alles andere venöse Blut, und dieses wieder keinen geringeren als das arterielle, — vielmehr liegen alle Differenzen, so weit sie nicht das allein wirklich zuckerreichere Pfortaderblut betreffen, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen, oder sind auf ungeeignete Anstellung der Versuche und der Probeentnahmen zurückzuführen. Indem die Leber den ihr zuströmenden Zucker, der übrigens auch den Proteïden der animalischen Nahrung entstammen kann, festhält, vermehrt sich ihr Gehalt an Glykogen, und vermag von seiner untersten Grenze (1 bis 2 pro Mille), und seinem gewöhnlichen Betrage (5 bis 40 pro Mille), bis zu einem weitaus höheren (60 bis 80 pro Mille, ja 120 bis 126 pro Mille) anzusteigen; dagegen enthält die lebende Leber nicht mehr Zucker als jeder andere Theil des Organismus, meist etwa 2 bis 3 pro Mille, und alle höheren Angaben sind irrig, und beruhen auf ungenügender Hemmung bezw. Ausserachtlassung der ausserordentlich rasch eintretenden postmortalen Umwandlung und Zersetzung des Glykogens. Enthält nun die Leber keine irgend erhebliche Menge Zucker, so kann dieser offenbar normaler Weise auch nicht in das Blut übergehen, und ebenso wenig aus diesem beim Durchgange durch die Capillaren auf eine bisher geheimnissvolle Art verschwinden, oder durch besondere sog. glykolytische Enzyme (s. unten) wieder zerstört werden. Der in den Organismus eingeführte Zucker wird nach PAVY in ganz anderer Weise, und an ganz anderer Stelle verbraucht; die protoplasmatische Thätigkeit der Darmzotten bildet nämlich einerseits aus Peptonen und Kohlenhydraten Proteïde, andererseits bewirkt sie, dass Kohlenhydrate in die Proteïd-Molecüle des thätigen Plasmas selbst aufgenommen werden, worauf dann aus diesen, unter regulatorischem Einflusse der Blutzufuhr, eine Abspaltung von Fetten erfolgt, so dass also eine indirecte Umwandlung der Kohlenhydrate zu Fetten statthat. Der gesunde Organismus verarbeitet demnach die Hauptmengen der Kohlenhydrate sogleich an der geeigneten Stelle, nämlich im Darme, zu wichtigen, dort verwerthbaren bezw. resorbirbaren Verbindungen, und nur ihr Rest wird der Leber zugeführt; wo die Darmzotten wenig entwickelt, und nicht energisch thätig sind, wie bei den Vögeln (insbesondere z. B. bei den Gänsen), setzt daher die Leber

die Fettbildung aus den Kohlenhydraten noch weiter fort. Was die Umwandlung von Zucker in Glykogen betrifft, so ist diese nach Pavy keine specifische Function der Leberzellen, sondern kann durch das Protoplasma des ganzen Organismus, und zwar auch auf Kosten des aus Proteïden abgespaltenen Zuckers, bewirkt werden, so dass man im Allgemeinen anzunehmen hat, dass alles Glykogen an jenen Stellen des Körpers, an denen es sich vorfindet, auch unmittelbar entstanden sei.

Lässt nun, nach Pavy, die Leber, entgegen Bernard's Annahmen, im normalen Zustande keinen Zucker hindurch, so entsteht, wiederum entgegen Bernard, der Diabetes gerade dann, wenn Glykose durch die Leber in die allgemeine Circulation, also in das gesammte Blut gelangt, und in diesem in freiem Zustande vorhanden ist. Sofort tritt dann auch Zucker im Harne auf, denn dies geschieht nicht erst, wie Bernard glaubte, wenn der Zuckergehalt des Blutes ein gewisses Maximum überschreitet, sondern bei jeder Vermehrung über die regelmässige (d. h. die in allen Theilen des Körpers gleichmässig vorhandene) Höhe hinaus, und zwar fast proportional dieser Vermehrung. Der Uebergang vom normalen zum pathologischen Zustande erfolgt daher ganz allmählich, und hängt vom Grade der eingetretenen Störung in der Function des Organismus, von der Höhe der Zufuhr an Kohlenhydraten (auch in Gestalt animalischer Proteïde), sowie von der individuellen Assimilations-Fähigkeit ab; ob die schwerste Form des Diabetes, die sich in der Abspaltung von Glykose aus zerfallenden Körpergeweben äussert, und daher stets mit der auch von Grube (Chz. 19, R. 177) und Moraczewski (C. 98, 950) bestätigten Massenabscheidung von Phosphorsäure, Chlor, Kalk, und anderen Aschenbestandtheilen Hand in Hand geht, eine selbstständige, oder nur eine Folge-Erscheinung darstellt, und ob sie von Eingriffen bestimmter Enzyme begleitet ist, bleibt vorerst noch ungewiss. Auch die eigentliche Natur der erwähnten Störungen ist unsicher; sie betreffen vermuthlich die Function des Protoplasmas der Darmzotten und der Leberzellen, und werden durch abnorme Sauerstoffarmuth des Blutes bedingt, die selbst wieder mit vasomotorischen Paralysen der Gefässe des Chylusbereitenden Apparates zusammenhängen dürfte.

Wie weit der gesunde Organismus Kohlenhydrate zu assimiliren vermag, lässt sich nach Pavy nicht allgemein, sondern nur von Fall zu Fall entscheiden; eine maximale Assimilations-Grenze giebt es aber zweifellos immer. Menschen pflegen z. B. meist

bis 100 g Glykose gut zu vertragen, secerniren aber Traubenzucker, sobald diese Menge wesentlich überschritten wird; indessen ist (wie schon weiter oben erwähnt) die individuelle Variabilität sehr gross, und die Toleranz-Grenze schwankt z. B. nach RAIMANN (Bioch. 1, 226) zwischen 0,05 und 6,8 g auf ein Kilogramm Körpergewicht, während ihr Mittelwerth etwa 3,5 g betrug; auch PAVY fand zuweilen selbst bei völlig Gesunden des Morgens, zwei bis drei Stunden nach dem Frühstücke, etwas Glykose, und manche Personen resorbirten zwar anstandslos 400 bis 500 g Stärke, nicht aber vielfach geringere Mengen Traubenzucker. Keineswegs erscheint übrigens, wie auch MERING und KÜLZ bestätigten, jedes die Toleranzgrenze übersteigende Zuckerquantum vollständig im Harne.

Die Theorien PAVY's, die, wie schon weiter oben bemerkt, zu einem grossen Theile mit jenen PFLÜGER's übereinstimmen, enthalten zweifellos überwiegend Richtiges, und erfreuen sich daher in neuerer Zeit steigender Anerkennung, wenn auch nicht in allen Einzelheiten. Nach MOORE (Bioch. 1, 742) ist z. B. die Bezeichnung der Darmschleimhaut als Ort der Fettsynthese sicherlich richtig, auch steht nach LOEWI (C. 1903b, 131) die tiefgreifende Spaltung des Nahrungseiweisses wohl zweifellos fest, dagegen scheint es einseitig, allein die Darmwand als Ort der Synthese des Eiweisses aus einfachen stickstoffhaltigen Verbindungen, Kohlenhydraten, und vielleicht Fetten anzusehen; wahrscheinlich enthält vielmehr das Blut reichliche Mengen der sog. EHRLICH'schen Bindekörper, die ihre Ladungen nach Bedarf unmittelbar an alle körperlichen Organe abgeben.

7. Geschwächtes Assimilations-Vermögen des Blutserums für Kohlenhydrate, so dass das Eiweiss der Gewebselemente nicht ausreichend neu gebildet und ergänzt werden kann (ARNAUD, C. r. 112, 148); in Folge dessen zerfallen die Albuminate und Glykoproteïde der Gewebe und Organe, und das Eiweiss und Fett werden vom Körper an Stelle des Traubenzuckers, der sie sonst vor der Verbrennung schützt, aufgebraucht (LUSK, C. 91, 715; HANRIOT, C. r. 114, 371; GAUTIER, C. r. 114, 374; HAMMARSTEN, H. 19, 19; RUMPF, C. 99, 855; ROSENQVIST, C. 99b, 450). So lange daher der Organismus noch eine wenn auch beschränkte Fähigkeit besitzt, gewisse Zuckermengen zu verwerthen, lässt sich durch Zufuhr von Rohrzucker oder Milchzucker eine entsprechende Herabsetzung des Eiweiss-Verbrauches erreichen (VOIT, Biol. 29, 129; LEO, C. 93b, 603). Ganz besonders wirksam erweist sich

hierbei, wie BOUCHARDAT bereits 1851 angab, in Folge ihrer schon mehrfach erwähnten leichten Verbrennlichkeit, die Fruktose, von der Menschen gewöhnlich, Hunde aber nach SCHLESINGER (Chz. 27, R. 304) nicht immer, grosse, zwischen 10 und 100 g schwankende Dosen assimiliren, ohne dass Zucker im Harne auftritt (KÜLZ, Biol. 20, 165; WORM-MÜLLER, Pf. 34, 576; HELBIG, C. 93b, 104; HAYCRAFT, H. 19, 137; RENZI und REALE, Chz. 20, R. 80; BATTISTINI, Chz. 21, R. 158). Nach WEINTRAUD und LAVES (H. 19, 603 und 629) steigt auch bei manchen schweren Diabetikern auf Eingabe grosser Dosen Fruktose (nicht aber Glykose) der Respirations-Coëfficient, die Fruktose wird also offenbar verbrannt, entweder direct, oder nach vorheriger Umwandlung in Glykogen; naturgemäss verhalten sich aber, wie besonders SCHWARZ (Bioch. 1, 633) und LION (Chz. 27, R. 194) feststellten, keineswegs alle Individuen gleich, so z. B. geht bei manchen die Fähigkeit der Fruktose-Verwerthung nach einiger Zeit verloren (SOCIN, Dissert. 1894), bei anderen schon nach wenigen Tagen (NAUNYN), und bei schwereren Fällen genügt oft schon eine geringe Ueberschreitung einer gewissen Maximaldosis Fruktose, um sofort beträchtliche Mengen Zucker im Harne auftreten zu lassen (BOHLAND, C. 93b, 890; WHITE, C. 95, 167; GRUBE, C. 95, 167). Dieser Zucker besteht jedoch nicht ausschliesslich aus Fruktose, sondern enthält auch vielen Traubenzucker (bis 60 Proc. der verabfolgten Fruktose), der entweder aus Fruktose oder intermediär gebildetem Glykogen entstanden, oder aus dem Zerfalle von Gewebstheilen des Körpers selbst hervorgegangen sein kann (BORCHARDT und FINKELSTEIN, C. 94, 215; HAYCRAFT, a. a. O.; WEINTRAUD und LAVES, a. a. O.; SCHLESINGER, C. 1903b, 1464). Inulin wird nach WHITE (a. a. O.) und NAUNYN ebenfalls verbrannt, anfänglich oft bis zu 150 g täglich, jedoch wächst meist alsbald die Ausscheidung des Zuckers, und zwar oft weit stärker, als der zugeführten Inulinmenge entspricht. Anderen Kohlenhydraten gegenüber fällt die Toleranz des diabetischen Organismus nach STRAUSS (C. 98b, 371) in der Regel nachstehender Reihenfolge gemäss: Fruktose, Laktose, Stärke, Maltose, Saccharose, Glykose, Galaktose, und zwar werden Stärke und Saccharose grösstentheils, Laktose theilweise in Form von Traubenzucker ausgeschieden. Die sog. Kohlenhydrat-Toleranz ist jedoch nach KOLISCH und SCHUMANN-LECLERQ (Chz. 27, R. 162 und 318) sowie nach FALTA (Bioch. 2, 145) in hohem Grade auch von der Zufuhr und Verwerthung der übrigen Nahrung abhängig, nament-

lich der Eiweissstoffe; die pflanzlichen werden meist besser vertragen als die thierischen, und von diesen wieder werden manche langsam zersetzt, z. B. Ovalbumin und Blutglobulin, andere aber, z. B. Caseïn, rasch und unter starker Zuckerausscheidung, vielleicht weil der Organismus mit dem als Abbauproduct auftretenden Traubenzucker „überschwemmt" wird, und ihn nicht rasch genug assimiliren kann. Für eine solche Möglichkeit spricht das Vorkommen einer eigenthümlichen Form der Glykosurie, die zuweilen bei manchen Thieren, z. B. Hunden, eintritt, indem diese, bei Stärkezufuhr nach längerem Hungern, grosse Mengen Glykose (bis 20 Proc. der Stärke und 4 Proc. des Harnes) zur Abscheidung bringen; denn auch diese stets nur vorübergehende Erscheinung dürfte darauf beruhen, dass der hungernde Organismus die Stärke abnorm rasch in Traubenzucker umwandelt, während der Körper diesen nicht mit entsprechender Geschwindigkeit zu resorbiren vermag (Hofmeister, C. 90, 834; Kolisch, C. 92 b, 878).

8. Herabsetzung der Fähigkeit der Zuckerzerstörung, sowohl der primären Spaltung, als vermuthlich auch der Oxydation der Spaltungsproducte (Külz, a. a. O.). Nach Bunge ist jedoch die Behauptung, der Oxydation müsse stets eine Spaltung vorausgehen, ungerechtfertigt, wie z. B. der Uebergang von Glykose in Glykuronsäure lehrt, deren Verbindungen auch von schweren Diabetikern in bedeutenden Mengen gebildet werden können (Mering). Indessen ist, wie schon weiter oben hervorgehoben, dieser Uebergang zwar möglich (Mayer, C. 1903, 475), ob er aber normaler Weise und in erheblichem Umfange stattfindet, ja ob Glykuronsäure überhaupt laufend aus Glykose, Glykogen, u. dergl. hervorgeht, bleibt mindestens sehr fraglich (Loewi, C. 1902, 363; Mayer, C. 1902, 1408; Lewin, Chz. 26, R. 45); auf den von Thierfelder und Hammarsten (s. oben) vermutheten Zusammenhang der Glykuronsäurebildung mit dem Abbaue der Eiweissstoffe scheint eine, schon von Schiff gemachte, und neuerdings von Cadéac und Maignan (C. r. 134, 1000 und 1443) bestätigte Beobachtung hinzuweisen, der gemäss bei Menschen und Thieren Störungen der normalen Vorgänge in den Muskeln, z. B. durch Abbinden oder Pressen, durch Quetschungen oder Knochenbrüche verursachte, Zersetzungen der Albuminate begünstigen, die sich postmortal durch verstärkte Glykosebildung, während des Lebens aber auch durch erheblich vermehrte Abscheidung von Glykuronsäure im Harne merklich machen. Nach den nämlichen Autoren tritt Glykuronsäure in Form gepaarter Verbindungen auch auf, wenn man

auf 1 Kilo Körpergewicht 0,05 bis 0,30 g verschiedener Zuckerarten injicirt, und wird erst dann von Glykose begleitet oder durch sie ersetzt, wenn man die angegebenen Mengen überschreitet; starke Verletzungen der Muskelgewebe führen jedoch stets von Anfang an zu gleichzeitiger Abscheidung von Glykuronsäure-Derivaten und Traubenzucker (Bioch. 2, 199).

Scheidet nun, nach BUNGE, die Annahme einer Herabsetzung des Spaltungsvermögens jedenfalls aus, so erübrigt nur die einer verringerten Fähigkeit des Organismus, Traubenzucker zu zersetzen; diese Zersetzung geschieht aber in den Muskeln, es wären also Störungen der chemischen Vorgänge in diesen, und als deren Ursache wiederum Störungen im centralen Nervensysteme vorauszusetzen, z. B. organische Nerven- und Hirnleiden, Verletzungen, Erschütterungen, heftige Erregungen u. s. f. (BUNGE; LANGENDORFF, B. 20, R. 681; GIBIER, C. r. 118, 939). Als Beweis für das Stattfinden unvollständiger Oxydation hat man häufig das Vorhandensein gewisser charakteristischer Begleitstoffe des Zuckers im Harne angesehen, besonders des Acetons, der Essigsäure, der Acetessigsäure, der β-Oxybuttersäure, u. s. f., namentlich im Hinblicke auf die Thatsache, dass diese Substanzen auch auftreten, wenn man z. B. Hunden die Uretheren unterbindet, und ihnen grosse Dosen Zucker (1 Proc. des Körpergewichtes) injicirt (HARLEY, C. 94, 290). Dass aber deren unmittelbare Quelle in den überschüssigen Kohlenhydraten zu suchen sei, die die Natur auf solche Weise umzuwandeln und unschädlich zu machen trachte (PFLÜGER, Pf. 96, 379), ist aus verschiedenen Gründen sehr wenig wahrscheinlich.

Das Aceton, dessen Nachweis übrigens nach PADERI (Chz. 25, R. 159) oft ein recht schwieriger und unsicherer ist, sowie die Essigsäure, dürften in der Regel keine primären Producte sein, sondern durch Zerfall von Acetessigsäure entstehen (ARNOLD, C. 1900 b, 346). Ihr Erscheinen erweist sich aber keineswegs als specifisches Symptom des Diabetes (KÜLZ, Biol. 23, 329), und steht auch in keiner bestimmten Beziehung zur Kohlenhydrat-Zufuhr (WOLPE, C. 87, 278; ROSSBACH, C. 87, 1437; BRETET, J. ph. V, 15, 145; COTTON, J. ph. VI, 10, 193). Aceton in Spuren, 10 mg binnen 24 Stunden, ist nicht selten schon im normalen Harne vorhanden (MALLAT, J. ph. VI, 5, 429), und in grösseren, ja bedeutenden Mengen tritt es bei Gesunden auf, die sich ausschliesslich von Eiweiss und Fett nähren, verschwindet aber sofort wieder bei Zufuhr von Kohlenhydraten, die also die Aceton-

urie nicht steigern, sondern vermindern, vielleicht indem sie Eiweiss und Fett vor der Verbrennung schützen (BAGINSKI, C. 87, 1091; WEINTRAUD, C. 94b, 891; GEELMUYDEN, H. 23, 431 und 26, 381; HIRSCHFELD, C. 95b, 452; GERHARDT und SCHLESINGER, C. 99, 856; LANDERGREN, Bioch. 1, 546); auf diese Weise erklärt sich vermuthlich auch die Zunahme des Acetons in der Exspirationsluft leichter Diabetiker bei völliger Entziehung der Kohlenhydrate (MÜLLER, C. 98, 626), und ebenso die Steigerung des Acetongehaltes im Harne solcher Diabetiker, die jeder Kohlenhydrat-Assimilation unfähig zu werden beginnen (HIRSCHFELD, C. 96b, 394). Für die Beobachtung SCHWARZ's (Bioch. 1, 632), dass Glykonsäure die Acetonausscheidung der Diabetiker stark herabsetzt, fehlt es bisher an einer Erklärung. BUNGE, REALE und BOVERI (Chz. 19, R. 220), GRUBE (Chz. 20, R. 173), BLUMENTHAL und NEUBERG (C. 1901, 788), und SCHUMANN-LECLERCQ (Chz. 25, R. 117) lassen das Aceton hauptsächlich aus Eiweissstoffen hervorgehen, GEELMUYDEN (a. a. O.), SCHWARZ (Chz. 25, R. 141; Bioch. 1, 632), WALDVOGEL (Chz. 23, R. 237), sowie WALDVOGEL und HAGENBERG (C. 1901, 1383) aber wesentlich aus Fetten und niedrigen Fettsäuren, die im Darme und in den grossen Drüsen abgebaut werden, während wieder MANDEL und LUSK (Bioch. 1, 788) darauf hinweisen, dass der diabetische Organismus nicht mehr Fett verbrennt als der normale, und OFFER (Chz. 27, R. 228) das Aceton gar nicht mit der Fettzersetzung in Zusammenhang bringt, vielmehr mit der Unterernährung; nach LÜTHJE (C. 99b, 972) und STRADOMSKI (C. 1901, 961) liegt jedenfalls kein Grund vor, sein Auftreten als Zeichen übermässiger Säurebildung im Organismus anzusehen. Aceton, per os eingeführt, wird auch von Diabetikern in völlig normaler Weise oxydirt (SCHWARZ, C. 98, 264).

β-Oxybuttersäure findet sich nach MAGNUS (C. 99b, 63) in beträchtlicher Menge (bis 7 g täglich) auch bei nicht diabetischer Acetonurie, während sie bei vielen diabetischen Harnen völlig fehlt, auch bei solchen, die reichlich andere Säuren, wie Milchsäure und flüchtige Fettsäuren (theilweise an Ammoniak gebunden) enthalten (RUMPF, Chz. 19, R. 350); per os verabfolgt soll die freie Säure nach STERNBERG (Chz. 22, R. 150) Gesunden und Diabetikern unschädlich sein, während sie als Natriumsalz nach WALDVOGEL (Chz. 22, R. 236) bei Fröschen und Mäusen dem diabetischen Koma ähnliche Erscheinungen hervorruft, allerdings in individuell sehr verschiedenem Maasse. SCHWARZ (a. a. O.)

ist geneigt, die Fette, WALDVOGEL das Eiweiss als Muttersubstanz der β-Oxybuttersäure anzusehen (Chz. 23, R. 237), was aber MAGNUS für ganz ausgeschlossen erklärt (C. 99 b, 63), da im Stadium des Koma täglich 160 bis 200 g der Säure producirt werden können, ohne dass ein stärkerer Zerfall der Albuminate oder Fettstoffe nachweisbar wäre; STERNBERG und GRUBE (C. 1900 b, 1030) halten für die Quelle der β-Oxybuttersäure die β-Amidobuttersäure, und bezeichnen diese auch als die eigentliche Ursache des diabetischen Komas; es verbleibt aber dann wieder die Herkunft der β-Amidobuttersäure aufzuklären. Räthselhaft erscheint auch, einerlei welcher dieser Theorien man den Vorzug giebt, die merkwürdige Beobachtung von SCHWARZ (C. 1902, 776), dass d-Glykonsäure bei Koma diabeticum nicht selten geradezu lebensrettend wirkt.

9. Erkrankungen des Pankreas. Diese Theorie, die aber nach MERING und RUMPF (Chz. 19, R. 350) sowie OERTEL und JANEWAY (Bioch. 1, 434) keinesfalls zur Erklärung aller diabetischen Fälle ausreicht, stützt sich auf die 1889 von MERING und MINKOWSKI (Arch. f. Path. 26, 371) entdeckte, und von DOMINICIS, MUNK, ALDEHOFF, LÉPINE (C. r. 110, 142), HÉDON (C. r. 112, 1027; 115, 292; 117, 238), SANDMEYER (Biol. 35, 12), ROSENBERG (Pf. 70, 371), und Anderen bestätigte Thatsache, dass bei höheren wie niederen Wirbelthieren theilweise Exstirpation des Pankreas den Eintritt von anfangs mehr oder weniger leichtem, alsbald aber (mehr oder weniger schnell) in die schwerere Form übergehendem Diabetes bewirkt, während totale Exstirpation sofort anhaltende starke Zuckerausscheidung im Harne, völliges oder fast völliges Versagen der Kohlenhydrat-Resorption, und meist rasch zum Tode führenden Zerfall der Zellgewebe verursacht; in Folge dieser tiefgehenden Störungen des gesammten Stoffwechsels tritt freie Glykose auch in den verschiedensten körperlichen Säften und Geweben auf, selbst in der Galle (BRAUER, Chz. 24, 844), die Weiterverarbeitung der Kohlenhydrate, daher auch u. a. die Fettbildung, stockt grösstentheils oder selbst völlig (CREMER, Biol. 27, 59), und auf Eingabe stickstoffhaltiger Substanzen, wie Asparagin, Acetamid, u. dergl. erfolgt verstärkte Secernirung von Traubenzucker (NEBELTHAU, Chz. 26, R. 176).

LÉPINE und BARRAL (C. r. 110, 742; 112, 604; 120, 1391) stellten die Behauptung auf, dass nach Entfernung des Pankreas das Blut und der Chylus eines specifischen zuckerzerstörenden

Enzymes ermangele, einer Oxydase, die aus einer ursprünglich diastatischen Substanz vermöge eines Hydratationsprocesses hervorgehe; durch Injection von Pankreas-Extract oder von normalem Chylus anderer Thiere, und nach TORUP (Chz. 18, 533) und SANDMEYER (Biol. 31, 371) auch durch Verfütterung von Pankreas-Extract und gewissen pankreatischen Nucleoproteïden in rohem (nicht in gekochtem) Zustande, soll sich dieses Enzym künstlich ersetzen lassen, was aber andere Beobachter, z. B. LOMBROSO (Bioch. 1, 346), nicht bestätigt fanden. LÉPINE und BARRAL bezeichnen es als „glykolytisches" (C. r. 110, 1314; 112, 146 und 411), und glauben, dass es dem Blute ein besonderes „glykolytisches Vermögen" ertheile, das sich nach LÉPINE (Chz. 26, R. 45) und PORTIER (C. r. 131, 1217) bei normalem Hunde- und Kaninchen-Blute besonders gegenüber Glykose, Fruktose, Maltose, und Galaktose, schwächer aber, oder gar nicht, gegenüber Saccharose, Laktose, Xylose geltend mache; messe man dieses Vermögen durch den procentischen Zuckerverlust, den das Blut bei einstündigem Erwärmen auf 38 bis 39° erleidet, so finde man es bei Gesunden > 25, bei Diabetikern und Entpankreasten aber nur 1,6 bis 5,5 (LÉPINE und BARRAL C. r. 112, 604 und 113, 118; LÉPINE und METROZ, C. r. 117, 154); durch zahlreiche Eingriffe und Medicamente sei es übrigens innerhalb ziemlich weiter Grenzen veränderlich (LÉPINE und BARRAL, C. r. 113, 729 und C. 92, 998; BUTTE, C. r. 112, 347), und werde auch durch nervöse Reize, sowie durch Reizungen der peripheren Nervencentren, merklich beeinflusst (RÖHMANN und BIAL, Pf. 55, 469; LEVENE, C. 94b, 562).

Diese LÉPINE'sche Theorie wird jedoch von KRAUS (C. 92b, 1079) und SCHENCK (Pf. 55, 203) für höchst unsicher, und von ARNAUD (C. r. 112, 244), MUNK und ROSENSTEIN (C. 91, 713), ARTHAUD und BUTTE (B. 24, R. 465), SEEGEN (C. 92, 759), PADERI (C. 94, 510), BENDIX und BICKEL (Bioch. 1, 267), PFLÜGER (Pf. 96, 359), und PAVY für ganz unrichtig, ungenügend begründet, und unhaltbar erklärt. Ein glykolytisches Enzym lässt sich nach UMBER (Chz. 24, 41) und PIERALLINI (C. 1900, 828) weder im Pankreasblute noch im Pankreas selbst nachweisen, und nach HERZOG (Chz. 26, R. 93) auch nicht aus dessen Presssafte isoliren, womit die thatsächliche Unwirksamkeit der Eingabe von Pankreas und Pankreasextracten bei Diabetikern in völligem Einklange steht (MERING; SETTI und CUOGHI, Chz. 19, R. 294; LOMBROSO, Bioch. 1, 346); ebenso wenig gelingt die Gewinnung

eines solchen Enzymes durch Hydrolyse von Diastasen verschiedener Herkunft (NASSE und FRAMM, Pf. 63, 203); endlich giebt es nach PAVY und SIAU (J. of phys. 27, 451), — ganz abgesehen von den mannigfaltigen analytischen Fehlerquellen und Irrthümern, auf deren Tragweite auch BENDIX und BICKEL (Chz. 26, R. 23) hinwiesen —, überhaupt kein constantes „glykolytisches Vermögen“ des Blutes, vielmehr kann man dieses, je nach den Umständen, innerhalb sehr weiter Grenzen fast willkürlich variiren lassen. Nach SPITZER (C. 94b, 954), dessen Anschauungsweise auch gewisse Beobachtungen von LÉPINE selbst zur Stütze gereichen (C. r. 120, 139), ist die sog. Glykolyse eine ganz allgemeine protoplasmatische Eigenschaft, die nicht an bestimmte vitale Vorgänge, und noch weniger an das Blut allein gebunden ist; die Untersuchungen von SPITZER (Pf. 60, 303; 67, 315), sowie von RÖHMANN und SPITZER (B. 28, 568) führen zum Schlusse, dass es schwerlich ein einheitliches und specifisches, zuckerzerstörendes Enzym geben könne (am wenigsten in den Körperflüssigkeiten selbst!), dass vielmehr in den wässerigen Extracten aus Zellen der verschiedensten Organe, namentlich aus jenen der Leber und anderer, an eisenhaltigen Nucleoproteïden reicher Gewebe, — z. B., wie schon ARTHUS (C. 92, 172) bemerkte und JOLY (C. r. 137, 771) bestätigte, der Blutkörperchen, — Bestandtheile der Gewebesubstanzen vorhanden seien, die die Fähigkeit besitzen, molecularen Sauerstoff zu erregen, und hierdurch die Zersetzung des Zuckers und anderer schwer oxydirbarer Stoffe zu vermitteln; dass diese Bestandtheile Enzyme seien, ist zwar nach Beobachtungen, wie denen von JACQUET (C. 92b, 96; 93, 284), SALKOWSKI (C. 97, 326), BRUNTON und RHODES (S. 68, 323), und Anderen, sehr wahrscheinlich, aber nicht sicher bewiesen. BUNGE hält nur so viel für feststehend, dass der Pankreas durch seine Stoffwechselproducte die (beiden?) nervösen Centra beeinflusse, die die zuckerbildende Function der Leber reguliren, und ebenso jene, die den Glykogenumsatz in den Muskeln regeln, ohne dass es jedoch zur Zeit möglich wäre, über das Wesen dieser Vorgänge ein klares Bild zu gewinnen. Bemerkenswerth ist es, dass entpankreaste Hunde noch grosse Mengen Stärke und Fruktose zu verdauen, zu resorbiren, und in Leberglykogen umzuwandeln vermögen, dass sie aber diese Fähigkeit gänzlich verlieren, wenn man gleichzeitig die Mundspeicheldrüsen resecirt (VOIT und MINKOWSKI, Biol. 28, 257; HESS, C. 93, 433); nach KAUFMANN (C. r. 120, 567) zeigt sich auch das Blut entpankreaster

Hunde ebenso mit Glykogen überladen, wie das diabetischer (s. oben).

Nach LÜTHJE ist zwar ein Einfluss des Pankreas auf die Zuckerzersetzung zweifellos, — umgekehrt sollen künstliche toxische Glykosurie sowie Traubenzucker-Injectionen auch die LANGERHANS'schen Inseln, diese Hauptstätte der Bildung pankreatischer Enzyme, verändern (LÉPINE, Bioch. 2, 148) —, die Thatsache aber, dass selbst totale Exstirpation des Pankreas den Verbrauch des Zuckers im Blute nicht ganz aufhebt, weist darauf hin, dass bei der Zuckerzerstörung auch noch andere Momente in Frage kommen müssen (Chz. 27, R. 171).

Im Anschlusse an die schon oben erwähnten Ueberlegungen BUNGE'S beobachtete nun COHNHEIM (H. 39, 336), dass ein Gemisch der Presssäfte aus Pankreas und aus Muskelgewebe (die er, jeden für sich, unwirksam fand), bei 37 bis 38°, und besonders beim Durchleiten von Luft, neue, ganz specifische Wirkungen zeigt, indem es Traubenzucker (und auch Glykogen) unter Kohlensäure-Entwickelung zersetzt (wobei aber der Zutritt von Blutserum der betreffenden Individuen ausgeschlossen sein muss, weil dieses Antikörper zu enthalten scheint); der aus 1 kg Muskelgewebe gewinnbare Presssaft zerstört leicht 5 bis 8 g Glykose, vorausgesetzt, dass er durch jenen des Pankreas activirt wird, und das Enzym-Gemisch besitzt demnach die Eigenschaften eines glykolytischen Enzymes.

Das vom Pankreas ausgeschiedene Enzym ist jedoch nicht etwa die schon oben erwähnte sogenannte Pankreas-Zymase von STOKLASA sowie von SIMAČEK, denn diese Forscher sollen nach COHNHEIM durch Bacterienwirkungen in Folge mangelhafter Antisepsis getäuscht worden sein, und ihre Zymase soll gar nicht existiren. Letzterer Ansicht schliessen sich bis zu einem gewissen Grade auch BATELLI (C. r. 137, 1079), FEINSCHMIDT (C. 1903b, 1340), BLUMENTHAL (Chz. 28, R. 9), und HIRSCH (C. 1904, 48) an: nach FEINSCHMIDT geben zwar die Presssäfte aus Pankreas (und auch aus Muskeln und Leber) bei anaërober Versuchsanordnung aus Zucker Kohlensäure und etwas Alkohol, daneben aber so überwiegende Mengen von Säuren, dass die von STOKLASA angenommene alkoholische Vergährung durch Zymase ganz ausgeschlossen erscheint; nach BLUMENTHAL enthalten zwar die Presssäfte aller normalen Organe (nicht aber, wie es scheint, die der Leber von Diabetikern) ein durch Alkohol und Aether fällbares Enzym der bezeichneten Art, aber dieses

kann, eben weil es in allen Organen vorkommt, nicht jenes sein, dem der Pankreas seine hervorragende Stellung verdankt, vielmehr muss dieser offenbar ein specifisches Enzym activirender Art, eine sogenannte Kinase, secerniren; nach HIRSCH endlich zerstört der Pankreas allein keinen Zucker, scheidet aber, wie schon HOFMEISTER vermuthete, eine Kinase ab, die das glykolytische Enzym der Leber activirt, und dann mit ihm zusammen erhebliche Mengen Zucker fast vollständig zersetzt (soweit der Vorrath in der Leber reicht, auch postmortal); die bedeutende Steigerung des sogenannten glykolytischen Vermögens, die LÉPINE und BOULUD auf gewisse specifische Reizungen des Pankreas hin beobachteten (Bioch. 2, 204), wäre hiernach leicht erklärlich.

STOKLASA, CZERNY, und SIMAČEK (C. 1904, 48) weisen indessen die Vermuthungen COHNHEIM's zurück, erklären Bacterien-Thätigkeit bei ihren Versuchen für völlig ausgeschlossen, und stellen auch das Zusammenwirken von Pankreas- und Muskel-Säften in Abrede, da die in allen Organen vorhandene Zymase die Zuckerzersetzung schon für sich zu bewirken vermöge; welches Moment dann aber die fraglos vorhandene Sonderstellung des Pankreas bedinge, geben sie allerdings nicht an.

Das Nämliche gilt auch für die Theorie SIEBER's (H. 39, 484; Bioch. 2, 159), der gemäss alle thierischen (und auch pflanzlichen) Zellen Eisen- und Mangan-haltige Oxydasen und Peroxydasen führen sollen, die Glykose, Stärke, und andere Monosen leicht, Disaccharide schwieriger, in einigen Stunden zu 75 bis 90 Proc. unter Kohlensäure-Entwickelung und Sauerstoff-Absorption zersetzen sollen, Formaldehyd, Benzaldehyd, und Salicylaldehyd aber nicht verändern, und sich hierdurch wesentlich von den Enzymen unterscheiden, die SALKOWSKI und JACOBY, sowie andere Forscher, beobachteten.

Nach ARNHEIM und ROSENBAUM (H. 40, 220) sind STOKLASA und seine Mitarbeiter insoferne im Recht, als der ihnen gemachte Vorwurf mangelhafter Antisepsis unbegründet ist, und als thatsächlich alle thierischen Gewebe glykolytische Enzyme enthalten, von denen sich sogar Aceton-Dauerpräparate herstellen lassen; im Unrecht sind sie aber mit ihren Behauptungen, dass die Mitwirkung des Pankreas keine Rolle spielt, und dass die Zuckerzersetzung nach dem Schema der alkoholischen Gährung verlaufe; eine erhebliche (auf bisher unbekanntem Wege erfolgende) Steigerung der Glykolyse durch den Pankreas ist vielmehr un-

fraglich, während Alkohol als Abbauproduct des Traubenzuckers nicht nachgewiesen werden kann.

Lösung der mannigfachen Widersprüche, und Entscheidung auf diesem strittigen Gebiete, ist jedenfalls nur von neuen umfassenden Arbeiten zu erwarten.

10. Erkrankungen der Nebennieren; diese sollen, im Gegensatze zu jenen des Pankreas, nicht Mangel an einer Oxydase bedingen, sondern Ueberschuss an reducirenden Enzymen, oder, als dessen Folge (?), das Auftreten specifisch schädlicher, den Leukomaïnen verwandter, stark reducirend wirkender Stoffwechselproducte im Blutserum (LÉPINE und BOULUD, C. r. 134, 1341); warum diese Stoffe in vermehrtem Maasse gebildet, oder von den Nebennieren nicht, wie in normalem Zustande, ganz oder fast ganz zurückgehalten werden, bleibt allerdings ungewiss.

Wie schon BLUM (C. 1901 b, 1360), CROFTAN (Pf. 90, 285; C. 1902 b, 845), und FÜRTH (H. 23, 180; 26, 15; 29, 106; Pf. 96, 617) zeigten, enthalten die Extracte der an Enzymen überhaupt sehr reichen Nebennieren, sowie die pathologischer Nebennieren-Geschwülste, gewisse Substanzen, deren Injection bei Säugethieren aller Art, auch bei hungernden, glykogenfreien, und unter völligem Ausschlusse von Kohlenhydraten ernährten, starke Ausscheidungen von Traubenzucker im Harne hervorruft. Als eigentlich wirksame Bestandtheile bezeichneten FÜRTH (a. a. O.) das Suprarenin, ABEL (H. 28, 318; 29, 105) das Epinephrin, und TAKAMINE (C. 1902, 1386) sowie POEHL (C. r. 135, 1141) das Adrenalin. Das Verhältniss, in dem diese Substanzen unter einander stehen, ist noch nicht endgültig festgestellt, nach neueren Untersuchungen von FÜRTH (M. 24, 261; Bioch. 2, 1) scheint es aber, dass Suprarenin und Adrenalin identisch sind, während das Epinephrin aus dem Adrenalin erst durch Zersetzung und gleichzeitige Condensation hervorgeht, wie dies auch AMBERG (Bioch. 1, 244) angiebt. Reines Adrenalin, das TAKAMINE zuerst in krystallisirtem Zustande erhielt, hat nach diesem Forscher die Formel $C_{10}H_{15}NO_3$, nach POEHL $C_{10}H_{15}NO_4$, nach ABEL (B. 36, 1839; 37, 381) $C_{10}H_{13}NO_3 + {}^1/_2 H_2O$, nach ALDRICH (Am. J. phys. 5, 457), FÜRTH (a. a. O.), und PAULY (B. 36, 2944) aber höchst wahrscheinlich $C_9H_{13}NO_3$; nach FÜRTH, nicht aber nach PAULY, scheint es eine hydrirte aromatische Verbindung zu sein, zeigt Linksdrehung (für das Acetat in wässeriger Lösung, bei $c = 2{,}82$, $\alpha_D^{23} = -43^0$), und ist in der Wärme spontan zersetzlich, wobei es (nach ABEL unter Wasserabspaltung) in eine alkaloidähnliche Form übergehen soll,

die die charakteristischen physiologischen Eigenschaften der ursprünglichen Substanz nicht mehr zeigt (?).

Die Nebennieren des Rindes enthalten etwa 0,2 Proc. Adrenalin (FÜRTH, a. a. O.), das in der Regel nur ein inneres Secretionsproduct darstellen (CYBULSKY und SALVIOLI, Bioch. 1. 332), und erst beim Austritte aus dem Zellgewebe, den abnorme Umstände, z. B. zu niedrige Alkalescenz der Körpersäfte, begünstigen, giftige Wirkungen zeigen soll (POEHL, Bioch. 1, 525). Diese bestehen vornehmlich in einer, angeblich noch bei 0,000001 Proc. Verdünnung hervortretenden, intensiven Beschleunigung aller Reductionsvorgänge (POEHL), in hochgradiger Schädigung der Herz- und Athmungs-Thätigkeit, der Sauerstoffaufnahme seitens des Zellprotoplasmas, und der Oxydationsthätigkeit der Zellgewebe (LÉPINE und BOULUD, C. r. 136, 73) im Herabsetzen der Körper-Temperatur (TARCHANOW, Bioch. 1, 369), in einer von den vasomotorischen Centren unabhängigen starken Steigerung des Blutdruckes (CRILE, Bioch. 1, 526), und im Hervorrufen von Hyperglykämie und Glykosurie. Nach HERTER und WAKEMAN (Chz. 26, R. 255; Bioch. 1, 53), BOUCHARD und CLAUDE (C. r. 135, 928), AMBERG und ABEL (Chz. 27, R. 27; Bioch. 1, 244), VOSBURGH und RICHARDS (C. 1903, 1149), u. A., ist für Kaninchen und Hunde die Injection einer Dosis von 0,5 bis 0,8 mg intraperitoneal, 2 mg intravenös, oder 5 bis 6 mg subcutan (alles auf 1 kg Körpergewicht berechnet) bereits letal, und eine solche von 0,1 bezw. 0,3 und 0,5 mg ruft stets heftige, bis 24 Stunden andauernde Glykosurie und Hyperglykämie hervor, deren Intensität jedoch, wie auch PATON (J. of. phys. 29, 286) fand, mit der Individualität, dem Ernährungszustande, dem Glykogenreichthume, der Kohlenhydrat-Zufuhr, u. s. f., variirt. Besonders deutlich zeigt sich die Giftwirkung beim Aufpinseln auf den Pankreas, während Leber, Milz, und Hirn sich unempfindlicher erweisen; da Adrenalin aber auch bei Individuen, denen der Pankreas exstirpirt wurde, Glykosurie und Glykämie veranlasst (LÉPINE und BOULUD, Bioch. 1, 520), so kann es keinesfalls, wie u. a. HERTER und PATON annahmen, allein den Pankreas in specifischer Weise erregen.

Nach CARNOT und FOSSERAND (Bioch. 1, 244) wird die Giftwirkung des Adrenalins abgeschwächt, wenn es arbeitende Muskeln passirt, nach POEHL (a. a. O.), wenn gleichzeitig mit ihm Oxydasen zugegen sind, oder Verbindungen, die sich diesen analog verhalten, z. B. Spermin, und nach PATON (a. a. O.), wenn man

durch fortgesetzte Einführung sehr kleiner Dosen allmähliche Gewöhnung hervorruft. Bringt man Thieren sehr allmählich steigende, an sich aber stets nur geringe Dosen Adrenalin oder Adrenalin-haltigen Nebennierensaft bei, so soll der Organismus hierauf unter Bildung specifischer Schutzstoffe reagiren, und MERCK (C. 1902, 1386) sowie BLUM (Chz. 27, 862) hoffen auf solche Weise zur Erzeugung eines gegen Diabetes wirksamen Heilserums zu gelangen.

Durch den sogenannten Wärmestich (Verletzung des corpus striatum) künstlich erzeugtes Fieber, das aber nach ROLLY (Bioch. 2, 229) nur bei Glykogen-enthaltenden, nicht bei Glykogen-freien Thieren eintritt, hebt nach ARONSOHN (C. 1903b, 1342) die Wirkungen des Adrenalins rasch auf, namentlich die Glykosurie, die aber, als Begleiterscheinung von Toxin-Injectionen, auch sonst nur von kurzer Dauer zu sein pflegt (RICHTER, Bioch. 2, 27); im Uebrigen beruht das relativ schnelle Schwinden der durch Adrenalin hervorgerufenen Erscheinungen auf dessen hohem Diffusionsvermögen, das es alsbald aus den Gefässbahnen entfernt (FÜRTH und EMBDEN, Bioch. 2, 194).

Dem Adrenalin verwandte Substanzen kommen vielleicht auch in anderen körperlichen Organen vor (POEHL, Bioch. 1, 525); nach EWALD (Chz. 19, R. 31), DALE-JAMES (s. PAVY, a. a. O.), und PORGES (Chz. 24, R. 102), erfolgen z. B. auf Eingabe von Schilddrüsen-Extract an Hunde starke Ausscheidungen von Glykose und Fruktose im Harne, und HARKOVEC (Chz. 24, R. 334) beobachtete als Begleiterscheinungen Störungen der Herzthätigkeit und bedeutende Schwankungen des Blutdruckes.

Vom natürlichen Diabetes unterscheidet sich der künstliche, z. B. der durch Verletzungen des Kleinhirnes, Durchtrennung des Rückenmarkes, Durchschneidung des untersten Hals- oder obersten Brust-Ganglions vom Sympathicus, vor allem aber durch den BERNARD'schen Zuckerstich (Verletzung der Medulla oblongata des Rückenmarkes) hervorgerufene, wesentlich dadurch, dass er meist nur einige Stunden dauert, nämlich bis Leber und Muskeln glykogenfrei geworden sind, und dass er daher, unter sonst gleichen Umständen, nicht eintritt, wenn Leber und Muskeln kein Glykogen enthalten, z. B. bei Hungerthieren, oder nach andauernder erschöpfender Arbeit (SEELIG und LUCHSINGER, Pf. 18, 472); offenbar verliert die Leber durch Innervations-Störungen die Fähigkeit, Glykogen zurückzuhalten. Nach Exstirpation der Leber bewirken sonst sehr kräftige Mittel, z. B. Strychnin, keine

Zuckerabscheidung mehr, ausser bei Fröschen, bei denen diese anscheinend auf Kosten des Muskelglykogens erfolgt (LANGENDORFF, B. 20, R. 651; C. 87, 1228). Was übrigens die erwähnte Wirkung des Strychnins, sowie des Morphins, Cocaïns, Amylnitrits, Aethers, Kohlenoxydes, Cyans u. s. f. anbelangt, so ist sie nicht als eine directe anzusehen, sondern wesentlich als eine durch Lähmung der Respiration bedingte: in Folge des Sauerstoffmangels werden alle normalen Oxydationsvorgänge gestört, die Herzthätigkeit nimmt ab, die Blutcirculation wird verlangsamt, die Alkalescenz des Blutes sinkt, u. s. f. (ZUNTZ und ARAKI, C. 91, 759; H. 15, 535 und 546; 19, 422; ZILLESEN, H. 15, 387). Beseitigt man den Sauerstoffmangel, z. B. durch ausreichende künstliche Athmung, oder Einleiten von Sauerstoff in die Venen, so unterbleibt auch die Zuckerausscheidung (SAUER, Pf. 49, 423; SEELIG, Chz. 27, R. 58), während umgekehrt Respirations-Störungen anderer Art, z. B. durch andauernde Abkühlung von Warmblütlern, ebenfalls eine solche hervorrufen (ARAKI, H. 16, 453). Sobald das arterielle Blut arm an Sauerstoff wird, macht sich in der Leber und in den Muskeln eine erhebliche Zunahme der Milchsäure bemerklich (ZILLESEN, a. a. O.; INOUYE und SAIKI, H. 37, 203); keinesfalls entsteht diese Milchsäure aber (wie schon oben erwähnt) ausschliesslich aus Traubenzucker oder Glykogen (MEYERHOLD, C. 92b, 835), und der Verlauf ihrer Bildung, obwohl diese ein allgemeiner protoplasmatischer, vermuthlich durch specifische Enzyme vermittelter Vorgang zu sein scheint, ist bisher noch nicht endgültig erklärt (HOPPE-SEYLER, B. 25, R. 685; ARAKI, H. 19, 422; SAITO und KATSUYAMA, C. 1901, 1234; PFLÜGER, Pf. 96, 351).

Eine zusammenfassende kritische Besprechung der Theorien über Diabetes, und die Aufstellung einer neuen Lehre, die das Richtige aus allen den oben angeführten, zum Theile zutreffenden, aber fast durchweg zu einseitigen Beobachtungen in sich zu vereinigen strebt, ist PFLÜGER zu verdanken (Pf. 96, 360). Nach diesem Forscher hat man zur Erklärung des Diabetes, in Uebereinstimmung mit CL. BERNARD, von den durch den BERNARD'schen Zuckerstich bedingten Erscheinungen auszugehen, weil allein in diesem Falle der Zusammenhang zwischen Ursache und Folgen mit Sicherheit bekannt ist. Berücksichtigt man nun die schon von BERNARD und von SCHIFF (1859) festgestellten Thatsachen, dass der Zuckerstich eine vorübergehende Zunahme des Glykose-Gehaltes in Leber und Blut, und dementsprechend eine (z. B. bei

Kaninchen ein bis sieben Stunden, bei Hunden zuweilen sieben Tage anhaltende) vermehrte Glykose-Ausscheidung im Harne bewirkt, dass diese Wirkung bei schlecht genährten, und bei durch Hunger oder Arbeit erschöpften Thieren schwach oder kaum merklich ist, und dass sie ganz ausbleibt, wenn man die zur Leber führenden Nervi splanchnici durchschneidet, die Gefässe der Leber unterbindet, oder die Thiere vorher narkotisirt, so ergiebt sich, dass sie in einem Reize (nicht in einer Lähmung) besteht, der vom sogen. diabetischen Centrum der Medulla oblongata ausgeht, und durch Vermittelung des Rückenmarkes und der Nervi splanchnici allein auf die Leber übertragen wird. In der Leber, die bei Gesunden bis 10 Proc. = 200 g Glykogen enthält, also ebenso viel als der gesammte übrige Körper, kann der grössere Theil einer ganzen normalen Tagesnahrung an Kohlenhydraten in Gestalt von Glykogen festgelegt werden; angesichts des sehr wechselnden, völlig vom variablen Verhältnisse zwischen Resorption und Oxydation abhängigen Verbrauches, spielt also die Leber die Rolle einer Regulir-Vorrichtung: sie hält den Ueberschuss zugeführter Kohlenhydrate zurück, und giebt (entgegen PAVY) an das Blut zwar Glykose ab, aber gerade nur die Menge, die erforderlich ist, um dessen normalen Gehalt so constant zu erhalten, wie er dies im gesunden Körper, und zwar auch nach schwerer Arbeit, längerem Fasten u. dergl., erfahrungsmässig bleibt (Pf. 96, 362 und 324). Zwischen den Functionen der Leber und jenen aller übrigen körperlichen Organe besteht also ein Gleichgewichtszustand, und die Zuckerbildung in der Leber wird einerseits durch fördernde, andererseits durch hemmende Kräfte beeinflusst. Die ersteren scheinen ihren Hauptsitz in der Medulla oblongata zu haben, und durch Vermittelung des Nervensystems zu wirken: die erregten Lebernerven veranlassen Spaltungen des Protoplasmas der Leberzellen, als deren Product u. a. das, schon weiter oben mehrfach erwähnte Glykogen-verzuckernde Enzym der Leber auftritt (Pf. 96, 348), und Glykogen zu Glykose hydrolysirt. Für die hemmenden Kräfte ist der wichtigste Ausgangspunkt der Pankreas, und da er dies auch bleibt, wenn er bloss unter die Haut gepfropft wird, also ausser aller Verbindung mit seinen Gefässen und Nerven steht, so wirkt er nicht durch das Medium des Nervensystemes, sondern durch ein Enzym, das er in das Blut sercernirt (HÉDON, C. r. 115, 292; LANCERAUX und THIROLOIX, C. r. 115, 341 und 420; KAUFMANN, C. r. 118, 894).

Der erwähnte durch das Zusammenwirken sehr verwickelter Factoren erhaltene Gleichgewichtszustand kann durch vielerlei Momente gestört werden, z. B. durch Eingabe oder Injection fremder Substanzen, und für einige von diesen ist die Art ihrer Function klargelegt, z. B. für das Morphium (das bei Gesunden Glykosurie erregt, bei Diabetikern die Krankheitserscheinungen mildert!), und für Chlornatrium, Natriumcarbonat, Natriumacetat, Natriumsuccinat, u. s. f.; alle diese Stoffe veranlassen nämlich nach ECKHARD und KÜLZ keine Zuckerausscheidung mehr, sobald die Nervi splanchnici durchschnitten sind, sie wirken also zweifellos durch Vermittelung der Medulla oblongata (Pf. 96, 312).

In Folge dessen liegt nach PFLÜGER der Schluss sehr nahe, dass jeder Diabetes mehr oder minder auf nervöser Basis steht, d. h. entweder auf übermässige Erregbarkeit der Lebernerven und Leberzellen (also auf eine krankhafte Disposition der Leber) zurückzuführen ist, oder auf einer krankhaften reflectorischen Innervation der Leber (auch der an sich gesunden) beruht, die in der Regel von der Medulla oblongata, vielleicht aber auch von anderen nervösen Centren ausgeht (Pf. 96, 323, 387, 394). In beiden Fällen ist die nächste Folge Hyperzymosis, d. i. verstärkte Ausscheidung von Leberenzym, das auf Glykogen verzuckernd wirkt, und das Blut, sowie die übrigen Gewebssäfte mit Zucker überfüllt; entgegen viel verbreiteten Ansichten fährt zwar, wie schon KÜLZ zeigte (Pf. 13, 267), die Leber auch schwerer und auf reine Fleischkost gesetzter Diabetiker fort, Glykogen zu bilden, aber dieses wird sogleich hydrolysirt, und den körperlichen Organen strömt daher Glykose in einer Menge zu, die auch ihren maximalen Verbrauch weitaus überschreitet, und so den Uebergang von Zucker in den Harn erklärlich macht. Erreichen nun, wie dargelegt, die vom Gehirn, Rückenmark, und Nervensystem ausgehenden, die Zuckerbildung in der Leber begünstigenden Reize eine abnorme Höhe, so genügt der vom Pankreas-Enzym ausgeübte Gegenreiz bei Weitem nicht mehr, um ihnen das Gleichgewicht zu halten, es vermögen also sehr wohl diabetische Erscheinungen aufzutreten, trotzdem der Pankreas vollkommen gesund ist; andererseits wird bei schweren und weitgehenden Erkrankungen des Pankreas, in Folge mangelhafter oder ganz fehlender Ausscheidung des Pankreas-Enzymes, das Gleichgewicht ebenfalls erschüttert werden, und Diabetes eintreten können.

Ob die Umsetzung des Glykogens in den Muskeln direct oder indirect durch die Leber beeinflusst, oder unmittelbar durch besondere Innervations-Vorgänge veranlasst wird, steht nach PFLÜGER noch dahin; führt man methodisch kohlenhydratarm gemachten Diabetikern Zuckerarten oder Stärke zu, so wird jedenfalls im Muskelsystem erst zuletzt Glykogen abgelagert, während sich schon vorher die Leber mit solchem angereichert, zu allererst aber vermuthlich das Blut, in dem der Normalbetrag der Glykose, wie schon weiter oben angegeben, zu einem grossen Theile, nach PFLÜGER (Pf. 96, 385) vielleicht sogar gänzlich, in locker gebundenem und nicht in freiem Zustande circulirt. Letzterer Umstand beeinflusst auch die quantitativen Zuckerbestimmungen in einer zur Zeit noch gar nicht zu übersehenden Weise, und dürfte nicht zum Wenigsten die Differenzen erklären, die den Befunden verschiedener Forscher nach vielen Richtungen hin anhaften, z. B. betreffs des Phloridzin-Diabetes.

Ueber die zuerst von SALKOWSKI und JASTROWITZ (C. 92, 951) beobachtete Pentosurie ist bereits weiter oben, bei Besprechung der Arabinosen, Näheres mitgetheilt worden; an dieser Stelle sei daher nur daran erinnert, dass nach CREMER (Biol. 42, 428) Pentosen (und Pentosane) in kleinen Mengen nicht selten auch in normalen menschlichen Harnen vorkommen, dass jedoch die Ursachen ihrer vermehrten Ausscheidung bisher dunkel sind, jedenfalls aber weder, wie SALKOWSKI (Chz. 19, 157) anfangs vermuthete, in Erkrankungen des Pankreas gesucht werden können, noch in diabetischer Disposition (BLUMENTHAL, C. 95, 685), noch in der Art der Ernährung (LÜTHJE, Chz. 24, R. 112). REALE und BOERI (Chz. 19, R. 220), SALKOWSKI und JASTROWITZ (C. 95b, 178), und andere Autoren betrachteten als Quelle der Arabinose einen durch behinderte Athmung und Mangel an Sauerstoff begründeten abnormen Zerfall der Gewebesubstanzen und Eiweisskörper, namentlich der Nucleoproteïde. Letztere können aber, da NEUBERG (B. 35, 1467) und NEUBERG und WOHLGEMUTH (H. 35, 41) die Identität der Organpentose mit l-Xylose nachgewiesen haben, in dieser Hinsicht nicht wohl in Frage kommen — von den quantitativen Verhältnissen ganz abgesehen —, und es bleibt daher nicht ausgeschlossen, dass an eine synthetische Entstehung der Arabinose zu denken ist. Nach den genannten Forschern zeigt der Organismus Neigung, racemische Verbindungen zu spalten; erfolgt nun die Bildung der r-Arabinose an (bisher noch unermittelten) Orten, die ihre Zerlegung ausschliessen, so

kann sie als solche secernirt werden, wie dies bei den, unter Ausscheidung von r-Arabinose verlaufenden Fällen der Pentosurie vorkommt; andernfalls wird die l-Arabinose theilweise oder ganz verbraucht, und es tritt dann im Harne vorwiegend oder ausschliesslich d-Arabinose auf. Am ungezwungensten würden sich nach NEUBERG (1902; s. auch WOHLGEMUTH, Bioch. 1, 534) Auftreten und optisches Verhalten der Harnpentose durch die Annahme erklären lassen, dass ihre Bildung aus Galaktose, bezw. Galaktose-enthaltenden Complexen möglich sei.

Nachträge und Ergänzungen.

Zu Seite 4.

Glykolose (reine?) besitzt, in reinem (?) Wasser gelöst, ein allerdings nur sehr geringes elektrisches Leitungsvermögen (SKINNER, S. 73, 484), das vielleicht mit den basischen Eigenschaften des aldehydischen Sauerstoffatomes zusammenhängt (?) (TRAUBE, B. 24, 1861; WALDEN, Z. Ph. 46, 135).

Zu Seite 12.

Rohglycerose entsteht nach SEYEWETZ und GIBELLO (C. r. 138, 150) durch Condensation von Trioxymethylen in Natriumsulfit-haltiger Lösung beim Erwärmen, rascher beim Kochen auf dem Wasserbade.

Zu Seite 16.

Nach VOTOČEK (Z. B. 27, 708) sollen, entgegen bisherigen Erfahrungen, zwar nicht die Aldosen, wohl aber deren Phenylhydrazone mit secundären aromatischen Hydrazinen Osazone ergeben (?).

Zu Seite 18.

Die **d- und l-Glycerinsäure** waren bisher aus r-Glycerinsäure nur auf biologischem Wege dargestellt worden, die erstere mittelst des Bac. aethaceticus von FRANKLAND und FREW (S. 56, 96), die letztere mittelst Penicillium glaucum von LEWKOWITSCH (B. 16, 2720).

In reiner Form erhält man sie nach NEUBERG und SILBERMANN (B. 37, 339) durch Zerlegung der r-Glycerinsäure mittelst Brucin, Ueberführung der Brucin- in die Baryum-Salze, und Zersetzen letzterer. Zuerst scheidet sich (mit Brucin verbunden) die rechtsdrehende d-Säure aus, deren Baryumsalz aber Linksdrehung zeigt ($\alpha_D = -17{,}38^0$ für $c = 7{,}7$); in der Mutterlauge

verbleibt die linksdrehende l-Säure, deren Baryumsalz rechtsdrehend ist ($\alpha_D = +17{,}1^0$).

Die d-Glycerinsäure tritt auch unter den Einwirkungsproducten von Kalkhydrat auf d-Glykuronsäure auf (s. unten).

Zu Seite 41.

Den Ausdruck „Enzym“ gebrauchte zuerst 1878 KÜHNE.

Zu Seite 55.

Nach Bestimmungen von WARNIER (R. 17, 377) betragen die Mengen der Pentosane in Cacaobohnen 2,49 Proc., im Thee 2,98 Proc., in Kaffeebohnen 4,52 Proc., und in gerösteten Kaffeebohnen 2,36 bis 2,97 Proc. Es fanden ferner WEISER und ZAITSCHEK (L. V. 53, 229): im Mais 5,36 Proc., in Futterrüben 7,00 Procent, in Hirsekörnern 7,09 Proc., im Hafer 10,11 Proc., und im Wiesenheu 17,55 Proc.

Zu Seite 56.

Die Hydrolyse des Kirschgummis mit Schwefelsäure von 4, 8, 12, 20 Proc., oder mit Salzsäure von 4, 8, 12 Proc., erfolgt bei Wasserbadwärme binnen zwei bis zehn Stunden ungenügend, wenn auf einen Theil Gummi vier bis sechs Theile Säure kommen, leicht aber, wenn man acht Theile anwendet; im Allgemeinen wächst ihre Intensität mit der Säure-Concentration und der Zeitdauer, und zwar wirkt Salzsäure viel kräftiger (allerdings auch viel stärker revertirend) als Schwefelsäure, während letztere den Vortheil bietet, dass sie mit Magnesium-freiem Calciumcarbonate leichter entfernt werden kann. Am besten erwärmt man 1 kg Kirschgummi mit 500 g concentrirter Schwefelsäure und 7,5 Litern Wasser zehn Stunden im Wasserbade, wobei man 70 und mehr Procente Zucker erhält. Gummiarten und Stroh (nicht aber Holz) kann man ebenso vortheilhaft auch durch Erhitzen mit Sulfitflüssigkeit (Kalk mit Schwefligsäure in Lösung gebracht) auf 115 bis 135° im Autoclaven hydrolysiren. Viel Araban (29,5 bezw. 55 Proc.) neben wenig oder gar keinem Xylan enthalten ostafrikanisches und La-Plata-Gummi, Kirschgummi, und Rübenschnitte; wenig Araban, neben wenig oder gar keinem Xylan, Kiefernholz; wenig Araban, neben viel Xylan, Myrrhen-Gummi, Roggen- und Weizenstroh; gar kein Araban, aber viel Xylan, Buchenholz. Aus den genannten Gummiarten erhält man zugleich auch wechselnde Mengen Galaktose (s. diese). (HAUERS und TOLLENS, B. 36, 3306; Z. 53, 1062.)

Zu Seite 66.

l-Arabonsäure scheint bei der Hydrolyse von Rübenschnitten mittelst verdünnter Säuren zu entstehen, und ist vermuthlich mit der hierbei schon von SCHEIBLER (B. 6, 612) beobachteten Säure identisch (HAUERS und TOLLENS, B. 36, 3306; Z. 53, 1062).

Zu Seite 70.

Eine der Glykuronsäure analoge Penturonsäure $C_5H_6O_5$ scheint im Harne nach Eingabe von Sabinol (mit diesem gepaart?) enthalten zu sein (FROMM und CLEMENS, H. 40, 251); das Lakton bräunt sich bei 145° und schmilzt bei 168°, die Semicarbazid-Verbindung zeigt den Smp. 205°.

Zu Seite 72.

Bei der Oxydation von l-Arabinose mit Hydroperoxyd und Eisensalzen erhielten MORRELL und CROFTS Arabinoson, das schon bei gewöhnlicher Temperatur mit p-Bromphenyl-Hydrazin das Arabinose-p-Bromphenyl-Osazon lieferte (Pr. S. 19, 208); lässt man das Hydroperoxyd im Ueberschusse und bei höheren Wärmegraden einwirken, so entstehen ausserdem wachsende Mengen von Säuren, darunter Glyoxylsäure.

Zu Seite 74.

l-Arabinose wird aus der Zahl der neuerdings von HENNEBERG untersuchten Gährungserreger (s. unten bei d-Glykose) nur durch Nr. 4, 5, 6 in Milchsäure-Gährung versetzt, und zwar bewirken Nr. 4 und 5 starke Säuerung.

Zu Seite 79.

Wie mit Formaldehyd verbinden sich die Zuckerarten auch mit aromatischen Aldehyden, z. B. mit Benzaldehyd, p-Toluolaldehyd, Cuminol, u. s. f., wenn man zwei Theile des Zuckers nebst drei Theilen des frisch destillirten Aldehydes allmählich und unter Kühlung mit drei Theilen wasserfreier Phosphorsäure verrührt, nach halbstündigem Stehen in Eiswasser eingiesst, und den Rückstand in Methylalkohol löst. Dibenzal-Arabinose bildet schöne Krystalle vom Smp. 154°, zeigt $\alpha_D = +27°$ (in Methylalkohol), enthält keine Hydroxylgruppe mehr und ist daher wohl analog den Formalverbindungen constituirt, wird durch heisse verdünnte Schwefelsäure völlig zersetzt, und durch Emulsin nicht angegriffen (VAN EKENSTEIN, Amst. Akad. 1903, 658).

Zu Seite 83 und 102.

Furol-Phloroglucid, im Wasserstoffstrome getrocknet, entspricht, wie es scheint, der Formel $C_{11}H_8O_4$, die auf eine Entstehung gemäss der Gleichung $C_5H_4O_2 + C_6H_6O_3 = H_2O + C_{11}H_8O_4$ hinweist, besser, als der früher vermutheten $C_{11}H_6O_3$; für die (rein empirisch festgestellten) Vorschriften zur Pentosan-Bestimmung ist dieser Umstand jedoch ohne Einfluss (TOLLENS und GOODWIN, B. 37, 315).

Zu Seite 87.

l-Arabinose-p-Nitrophenyl-Hydrazon, $C_{11}H_{15}O_6N_3$, entsteht nach VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (R. 22, 434) in saurer und in alkalischer Lösung, bildet gelbe Krystalle vom Smp. 168°, zeigt in einer Mischung gleicher Theile Pyridin und Methylalkohol gelöst $\alpha_D = +48{,}3°$, und wird durch Benzaldehyd leicht und glatt zerlegt.

Zu Seite 88.

l-Arabinose-Methylphenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{18}O_4N_2$, bildet gelbe Krystalle vom Smp. 164°, löst sich nicht in Aether, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Pyridin, und zeigt in letzterer Lösung kein merkliches Drehungsvermögen (TOLLENS und MÜTHER, Z. 54, 72; B. 37, 311). Bei der Schmelzpunkt-Bestimmung dieser und verwandter Verbindungen bewährte sich der sogenannte MAQUENNE'sche Block (Bl. II, 48, 771) keineswegs besser als das übliche Verfahren.

Zu Seite 89.

l-Arabinose-Diphenyl-Hydrazon, $C_{17}H_{20}O_4N_2$, erhielten die genannten Autoren in weissen Nadeln vom Smp. 204 bis 205°; in Pyridin gelöst zeigte es, für $c = 1$, $\alpha_D = +14{,}9°$.

Zu Seite 89.

l-Arabinose-β-Naphtyl-Hydrazon entsteht in der von HILGER (B. 36, 3198) beschriebenen reinen Form auch aus saurer Lösung; das von LOBRY DE BRUYN bestimmte Drehungsvermögen dieser und aller übrigen Naphtyl-Hydrazone ist unter Anwendung von Auerlicht gemessen, also α_{Au} und nicht α_D.

Zu Seite 92.

l-Arabinose-p-Bromphenyl-Osazon erhielten MORRELL und CROFTS aus Arabinoson und dem Hydrazine schon bei gewöhnlicher Temperatur; aus Benzol krystallisirt es in kugeligen

Aggregaten vom Smp. 171°, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform, und sehr wenig in Benzol lösen.

Neben diesem Osazone scheidet sich in kleiner Menge das p-Bromphenyl-Hydrazid einer Arabinose-Hydrazosäure ab, vermuthlich $CH_2OH.(CHOH)_2.C(=N.NH.C_6H_4Br).CO.NH.NH.C_6H_4Br$, dessen gelbliche Körner bei 112° unter Zersetzung schmelzen (Pr. S. 19, 208).

Zu Seite 95.

Zur Erkennung der Pentosen ist nach TOLLENS (Z. 54, 62; B. 37, 298) auch die Farbenreaction mit Naphtoresorcin sehr geeignet.

Zu Seite 105.

Ueber die Bestimmung von Rohfaser in Pentosan- und Lignin-freiem Zustande machte KÖNIG weitere Angaben (Bioch. 2, 58).

Zu Seite 115.

Zu den Nucleïnsäuren, die einen Pentosen-Rest enthalten, gehört vielleicht auch die Leber-Nucleïnsäure von LEVENE (H. 39, 133), die bei der Hydrolyse etwas Furol zu liefern scheint.

Nach BANG (Bioch. 2, 50) kommen auch Nucleïnsäuren vor, die, wie eine von ihm aus Thymus gewonnene, bei der Hydrolyse nur etwas Lävulinsäure, jedoch weder Pentosen noch Glykuronsäure ergeben, trotzdem aber mit Phloroglucin und Salzsäure eine intensive Farbenreaction zeigen, — wodurch der diagnostische Werth letzterer in hohem Maasse beeinträchtigt wird. Ursprünglich soll der Thymus ein nucleïnsaures Histon,

$$C_{765}H_{1182}N_{252}P_{36}O_{339},$$

enthalten, aus dem die betreffende Nucleïnsäure, $C_{40}H_{56}N_{14}P_4O_{26}$, erst bei der Hydrolyse hervorgeht. Nach KOSTYTSCHEW (H. 39, 545) sollen bei dieser aber zweierlei Nucleïnsäuren entstehen, denen er die Formeln $C_{41}H_{74}N_{14}P_4O_{26}$ und $C_{90}H_{163}N_{27}P_{10}O_{61}$ zuschreibt.

Zu Seite 116.

Ueber die Entstehung von Xylose neben Arabinose (und Galaktose) bei der Hydrolyse von Gummiarten, Stroharten, und Hölzern nach HAUERS und TOLLENS, s. oben bei d-Arabinose.

Zu Seite 135.

l-Xylose wird in Milchsäure-Gährung nur durch Nr. 9 der von HENNEBERG neu untersuchten Gährungserreger versetzt (s. unten bei d-Glykose).

Zu Seite 137.

Dibenzal-l-Xylose bildet Krystalle vom Smp. 130°, zeigt $\alpha_D = +37{,}5^0$, und gleicht im Uebrigen der l-Arabinose-Verbindung (VAN EKENSTEIN, Amst. Akad. 1903, 658).

Zu Seite 139.

l-Xylose-Methylphenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{18}O_4N_4$, bildet gelbliche Krystalle vom Smp. 108 bis 110°, und gleicht völlig der analogen Arabinose-Verbindung (TOLLENS und MÜLLER, Z. 54, 72: B. 37, 311).

Zu Seite 139.

l-Xylose-p-Nitrophenyl-Hydrazon gleicht völlig der Arabinose-Verbindung, und bildet gelbe, in Alkohol leicht lösliche Krystalle vom Smp. 156° (VAN EKENSTEIN und BLANKSMA, R. 22, 434).

Zu Seite 160.

Methyl-Pentosane sind nach VOTOČEK und VESELÝ im Gedda-Gummi, sowie in vielen Flechten und Algen enthalten (Chz. 28, R. 23).

Zu Seite 160 und 161.

Fukose, die VOTOČEK mit vollem Rechte als Antipoden der Rhodeose bezeichnet hat, gewannen TOLLENS und MÜTHER (Z. 54, 59; B. 37, 306) neben Mannit, Galaktose, und etwas Arabinose bei der Hydrolyse des Seetanges, und neben Mannit und Glykose bei jener der Alge Laminaria digitata.

Bei der Oxydation mit Brom liefert sie (Z. 54, 67) die einbasische Fukonsäure, $C_6H_{12}O_6$, die, aus dem Baryumsalze mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, unbeständig ist, und beim Eindampfen der Lösung in das Lakton $C_6H_{10}O_5$ übergeht, dessen Krystalle bei 107° schmelzen, und das in Wasser, für $c = 3{,}2$, $\alpha_D = +71{,}7$ bis $+78{,}3^0$ zeigt. Das Salz $C_6H_{11}KO_6 + 1^1/_2 H_2O$ bildet lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln; $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ba$ krystallisirt in weissen, glänzenden, rhombischen Tafeln (100 ccm Wasser lösen bei 15° nur 0,53 g), $(C_6H_{11}O_6)_2 . Sr$ in farblosen, viereckigen Tafeln, und $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ca + 5 H_2O$ in weissen, schwerlöslichen Nadeln. Das Phenyl-Hydrazid $C_6H_{11}O_5 . N_2H_2 . C_6H_5$ bildet farblose, viereckige, in Wasser und Alkohol fast unlösliche Blättchen vom Smp. 203 bis 204°.

Zu Seite 161.

Einige Fukose-Hydrazone untersuchten TOLLENS und MÜTHER (Z. 54, 67; B. 37, 306):

Fukose-Methylphenyl-Hydrazon,

$$C_6H_{12}O_4:N_2(C_6H_5)(CH)_3,$$

bildet schwerlösliche weisse Nadeln vom Smp. 177° (nach VOTOČEK 174°), und zeigt in Pyridinlösung, für $c = 1,9$, $\alpha_D = +3,6°$.

Fukose-Benzylphenyl-Hydrazon,

$$C_6H_{12}O_4:N_2(C_6H_5)(C_7H_7),$$

krystallisirt in gelblichen Nadeln vom Smp. 173° (nach VOTOČEK 179°), und zeigt in Pyridin gelöst $\alpha_D = +9,1°$.

Fukose-Diphenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_4:N_2(C_6H_5)_2$, bildet weisse Nädelchen vom Smp. 198° (nach VOTOČEK 199°), und ist unlöslich in Wasser und Aether, etwas löslich in Weingeist, und ziemlich löslich in Alkohol von 96 Proc.

Fukose-Phenyl-Osazon vermochten TOLLENS und MÜTHER (a. a. O.) auf die gewöhnliche Weise nicht rein zu erhalten: es entstanden citronengelbe, in Alkohol theilweise lösliche Nadeln vom anfänglichen Smp. 155 bis 156°, doch enthielt die Substanz stets Fukose-Phenyl-Hydrazon, dessen Krystalle vom Smp. 172° (nach VOTOČEK 176,5°) bei fortgesetzter Reinigung schliesslich allein übrig blieben.

Zu Seite 163.

Enzyme, die Quercitrin hydrolysiren, sind nach KOBERT in den Säften zahlreicher niederer Thiere vorhanden (C. 1903b, 1251).

Zu Seite 165 und 166.

Rhamnose in krystallisirter Form gewannen ZEISEL und WITTMANN bei der Hydrolyse des Solanins (B. 36, 3554).

Rhamnose neben d-Galaktose und einer Substanz $C_{15}H_{10}O_6$ (Kämpferol?) scheint bei der Hydrolyse des Robinins zu entstehen (SCHMIDT, Chz. 27, 973).

Sophorin und Rutin aus Raute fand der nämliche Forscher identisch; ob dies aber auch für das, nur in den jungen Knospen der Kapern enthaltene Rutin gilt, ist noch fraglich.

Das aus dem Hesperidin neben Rhamnose und d-Glykose entstehende Hesperetin hat nach PERKIN (Pr. S. 19, 284) die Formel $C_{16}H_{14}O_6$, und nicht $C_{32}H_{28}O_{12}$.

Zu Seite 176.

Rhamnose liefert bei der Oxydation mit Hydroperoxyd und Eisensalzen viel Rhamnoson, das von p-Bromphenyl-Hydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur in Rhamnose-p-Bromphenyl-Osazon übergeführt wird (MORRELL und CROFTS, Pr. S. 19, 208). Erwärmt man Rhamnoson mit alkoholischer Phenylhydrazin-Lösung, so scheint sich ein Keto-Hydrazid $CH_3.(CHOH)_3.CO.CO.NH.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$ zu bilden, dessen gelbe amorphe Flocken zwischen 50 und 60° schmelzen, und sich leicht in Alkohol oder Benzol, nicht aber in Petroläther lösen.

Zu Seite 177.

Rhamnose wird durch die Zymase der Rindsleber in lebhafte Gährung versetzt, als deren Producte Alkohol, Kohlensäure und auch etwas Milchsäure auftreten (STOKLASA und CZERNY, B. 36, 4058).

Zu Seite 181.

Dibenzal-Rhamnose bildet Krystalle vom Smp. 128°, und zeigt $\alpha_D = +56°$ (in Methylalkohol). (VAN EKENSTEIN, Amst. Akad. 1903, 658.)

Zu Seite 183.

Rhamnose-p-Bromphenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{17}O_4N_2Br$, bildet nach MORRELL und CROFTS (Pr. S. 19, 208) rhomboëdrische Krystalle, die bei 167° unter Zersetzung schmelzen.

Rhamnose-p-Nitrophenyl-Hydrazon krystallisirt nach VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (R. 22, 434) in gelben Nadeln vom Smp. 186°, und zeigt $\alpha_D = +21{,}4°$.

Zu Seite 184.

Rhamnose-p-Bromphenyl-Osazon, $C_{18}H_{20}O_3N_4Br_2$, gewannen MORRELL und CROFTS (Pr. S. 19, 208) aus dem Rhamnoson; seine gelben Nadeln schmelzen unter Zersetzung bei 215°, und sind leicht löslich in Weingeist und Benzol.

Zu Seite 195.

Bei der Hydrolyse des Convolvulins entstehen, neben einem Molecül d-Glykose und einem Molecül Rhodeose, zwei Molecüle Isorhodeose. Diese ist ein weisser starrer Syrup, zeigt $\alpha_D = +20{,}3°$, giebt (nach TOLLENS destillirt) viel Methylfurol, und liefert leicht lösliche Hydrazone; das p-Bromphenyl-Osazon bildet schöne gelbe Krystalle vom Smp. 184° (VOTOČEK, S. B. 28, 209).

Zu Seite 202.

Das Auftreten von Glykose bei der Hydrolyse des Glykosides Solanin bestätigten ZEISEL und WITTMANN (B. 36, 3554), vermochten sie aber nicht in krystallisirter Form zu erhalten.

Das Glykosid Phaseolunatin aus Phaseolus lunatus liefert bei der Hydrolyse, nach DUNSTAN und HENRY (S. 72, 285), gemäss der Gleichung $C_{10}H_{10}O_6N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_3H_6O + CHN$, Glykose, Aceton, und Blausäure; heisse Alkalien spalten es in Ammoniak und Phaseolunatinsäure $C_{10}H_{18}O_8$, die beim Kochen mit Säuren in Glykose und d-Oxy-Isobuttersäure $(CH_3)_2 . C(OH) . COOH$ zerfällt.

Zu Seite 206.

Die bei der Verzuckerung verkleisterter Stärke auftretenden Unregelmässigkeiten erklären sich nach MAQUENNE (C. r. 137, 797 und 1266; 138, 49) theilweise daraus, dass bei niedriger Temperatur, und besonders in Gegenwart von Säuren (schon im Verhältnisse von 1:10000), die Stärke bis zu einem gewissen Betrage, der bei 0° in neutraler Lösung etwa 30 Proc. beträgt, allmählich unlöslich wieder abgeschieden wird, und zwar in Form sog. Amylo-Cellulose, deren Natur jener der ursprünglichen Stärke sehr nahe steht. In ganz frisch bereitetem Kleister fehlt diese Substanz, die übrigens ein Gemenge verschiedener Condensations-Producte sein dürfte, anfangs gänzlich, scheidet sich dann aber in mit der Zeit des Stehens rasch anwachsender Menge ab.

In völlig gleichem Sinne und Umfange, jedoch sehr viel schneller, wirkt nach MAQUENNE, WOLFF und FERNBACH (C. r. 137, 768; 138, 49) auch die Amylo-Coagulase, eine die stärkelösenden und -verzuckernden Enzyme des Pflanzenreiches ganz allgemein begleitende Substanz, der auch eine wichtige Rolle für die Ablagerung der festen Stärke in Pflanzen und Pflanzentheilen zukommen soll; schon Spuren Säuren und Alkalien machen sie ganz unwirksam, und die Tödtungstemperatur liegt bei 65°.

Eine Amylo-Coagulase beobachtete auch BOIDIN (C. r. 137, 1080) bei der Stärke-Verzuckerung mit Amylomyces β im Grossbetriebe, doch hat ihre Wirkung nach seiner Ansicht keinerlei Analogie mit der von MAQUENNE ursprünglich beschriebenen.

Zu Seite 206.

Die Condensation der Glykose bei der Hydrolyse der Stärke beschrieb zuerst WOHL (B. 23, 2097) und entwickelte bei diesem Anlasse den Begriff der „Reversion“.

Zu Seite 208.

Diastatische Enzyme, die Stärke in Glykose überführen, also Amylo-Glykasen, sind nach KOBERT (Bioch. 2, 37) und nach HENRI (C. r. 137, 763) in den verschiedensten Körperbestandtheilen und Körperflüssigkeiten der wirbellosen und der niedrigen Thiere enthalten.

Die in Blut und Leber vorhandenen Amylo-Glykasen liefern nach BORCHARDT (Pf. 100, 259) fast ausschliesslich Glykose, und nur kleine Mengen Maltose, Isomaltose, oder Dextrine.

Durch die Einwirkung von RÖNTGEN-Strahlen soll die Thätigkeit aller Amylo-Glykasen eine vorübergehende Förderung erfahren (LÉPINE und BOULUD, C. r. 138, 65).

Zu Seite 209.

Durch Diastase, die man in Lösung auf über 55°, am besten 15 bis 30 Minuten auf 68 bis 70° erhitzt hat, wird Stärke zu einem grossen Theile (bis zu 12 Proc. und mehr) in Glykose übergeführt (DAVIS und LING, Chz. 27, 1257). Vermuthlich ist von den verschiedenen in der Diastase vorhandenen Enzymen (s. bei Maltose) bei dieser Temperatur wesentlich nur die Amylo-Glykase erhalten geblieben.

Zu Seite 216.

Wie LAURENT fand (C. r. 137, 451), bilden Hefen und einige Schimmelpilze, auch wenn sie in stark verdünnter und an organischer Substanz sehr armer Lösung wachsen (z. B. solcher, die im Liter je 1 g Kalium- und Ammonium-Phosphat, 0,5 g Magnesiumphosphat, 25 g Candis, und 0,5 bis 1 g Salzsäure enthält), Glykogen in ebenso reichlicher Menge, als wüchsen sie in Nährlösung mit 10 bis 15 Proc. Saccharose. Vielleicht können die rasch in die Zellen diffundirenden Zucker nicht schnell genug zu Eiweiss assimilirt werden, und gelangen daher in Gestalt von Glykogen zur Ablagerung.

Zu Seite 219.

Eine mit dem Cellulosan von VILLIERS verwandte oder identische Substanz bildet aus verkleisterter Stärke, von der 100 g (in drei Litern Flüssigkeit) bei 50° binnen 24 Stunden völlig aufgelöst werden, ein Bacillus thermophilus aus der Gruppe der Heubacillen (SCHARDINGER, C. 1903 b, 1198). Man erhält etwa 3 Proc. eines, in Prismen krystallisirenden, dextrinartigen Stoffes $C_6H_{10}O_5 + 3H_2O$, der in Alkohol unlöslich ist, $\alpha_D = +136{,}85°$

zeigt, nicht reducirend wirkt, und bei der Hydrolyse nur d-Glykose liefert.

Zu Seite 220.

Pflanzliches Mucin wird nach RETTGER (Bioch. 2, 70) seitens der Culturen zahlreicher Bacterien abgeschieden.

Zu Seite 221.

Das Blut der Kaninchen enthält normaler Weise im Mittel 0,098 Proc. Glykose (ROSE, Bioch. 2, 62).

Zu Seite 225:

Einen Fall von Diabetes, bei dem täglich 1150 g Glykose ausgeschieden wurden, beobachtete NICCOLINI (Bioch. 2, 229).

Zu Seite 226.

Glykosurie wird bei Kaninchen auch durch Phenylglycin hervorgerufen (ROSENFELD, Chz. 27, R. 271).

Zu Seite 228.

Der Glykogen-Gehalt mit gemischter Kost reichlich gefütterter Hunde unterliegt bedeutenden Schwankungen; procentisch beträgt er im Muskel maximal 3,72, in der Leber 18,69, und auf 100 g Gewicht der Leber sowie des übrigen Körpers berechnet, sind die Differenzen ebenfalls entsprechend grosse (SCHÖNDORFF, Pf. 99, 191).

Bei der Hydrolyse durch das Enzym des Rinderblut-Serums und der Hundeleber liefert das Glykogen ganz vorwiegend Glykose, und nur zuweilen geringe Mengen Maltose, Isomaltose, und Dextrine (BORCHARDT, Pf. 100, 259).

Viele niedrige Thiere, u. a. auch die Darmparasiten, enthalten ebenfalls Glykogen hydrolysirende, relativ widerstandsfähige Enzyme (KOBERT, Bioch. 2, 37).

Zu Seite 230.

Zur Darstellung (und auch Bestimmung) des Glykogens fand NEUBERG die von PFLÜGER verworfene Verdauungs-Methode SALKOWSKI's durchaus brauchbar und geeignet (H. 36, 257).

Völlig reines Glykogen scheidet sich beim Fällen mit Alkohol aus wässeriger Lösung in fein granulirten, für die Reinheitsstufe der Substanz sehr charakteristischen Kügelchen und Stäbchen ab; letztere sind oft von grosser Länge, zerfallen aber so rasch, dass sich das mikroskopische Bild oft schon binnen wenigen Secunden völlig verändert (GATIN-GRUŽEWSKA, Pf. 100, 1).

Vermittelst des Mikroskopes von SIEDENTOPF und ZSIGMONDY (P. IV, 10, 4) glaubt RAEHLMANN (C. 1904, 321), die „kleinsten Theilchen“ des Glykogens, und ihr Verschwinden unter den Einflüssen lösender Enzyme, unmittelbar beobachtet zu haben; diese Angabe ist um so schwieriger verständlich, als er die „kleinsten Theilchen“ von Glykose (und anderen Zuckern), die sich doch von vornherein in Lösung befinden, ebenfalls gesehen zu haben angiebt. RAEHLMANN selbst meint, den Typus eines bisher unbekannten Lösungszustandes aufgefunden zu haben, und schreibt den Glykogentheilchen eine Grösse von etwa $^1/_{10}$ der Wellenlänge des Lichtes zu.

Zu Seite 237.

Um Glykogen in sehr fettreichen Stoffen zu bestimmen, hat man nach PFLÜGER (Pf. 95, 19) das Fett zunächst zu extrahiren, was durch mehrtägiges Stehenlassen der entsprechend vorbereiteten Substanz mit einigen Volumen Alkohol und Aether-Alkohol geschehen kann.

Zu Seite 240.

Uebergiesst man nach SEEGEN (C. 1904, 195) frische Leber mit absolutem Alkohol, wobei die Fortdauer irgend eines Lebensprocesses völlig ausgeschlossen ist, so bildet sie binnen drei oder vier Tagen 5 bis 7 Proc. Glykose, und oft sogar mehr Glykose, als das gesammte vorhandene Glykogen zu liefern vermag; daneben entstehen noch grössere Mengen eines Kohlenhydrates, dessen Hydrolyse durch verdünnte heisse Säuren ebenfalls Traubenzucker giebt. Ueber die Natur dieses offenbar rein chemischen Vorganges konnte bisher nichts Näheres ermittelt werden.

Zu Seite 260.

ROUX (A. ch. VII, 30, 422) ist der Ansicht, dass wie beim Milchzucker (s. oben) so auch beim Traubenzucker nur zwei Modificationen existiren, nämlich die bisher α und γ genannten, die für $c = 5$ in Wasser $\alpha_D = +109{,}1^0$, und $\alpha_D = +19{,}8^0$ zeigen; in wässeriger Lösung wandeln sich allmählich beide mit gleicher Geschwindigkeit und dem WILHELMY'schen Gesetze folgend, in die bisher als β-Form bezeichnete um, deren Rotation $\alpha_D = +52{,}6^0$ beträgt, so dass das Verhältniss der Drehungen von $\alpha:\beta = 2{,}07$, das jener von $\beta:\gamma = 2{,}65$ ist. Eine Lösung von 36,73 Proc. der α-, nebst 63,27 Proc. der γ-Form zeigt dieselbe Rotation wie die β-Form, und behält sie, so wie die Lösung

einer racemischen Mischung, dauernd bei, so dass β nur als der, den jeweiligen Umständen entsprechende Gleichgewichts-Zustand zwischen α und γ anzusehen wäre.

Auch nach Armstrong (Pr. S. 19, 209) soll es nur die zwei bisher α und γ genannten Formen der d-Glykose geben, die beide Lakton-Structur besitzen, und in Lösung theilweise in einander übergehen; die Veränderung der Rotationen zeigt demnach an, dass sich die eine Form in die andere, oder in ein Gemisch beider umwandelt, und die sog. β-Form ist hiernach nur als ein Gemenge der α- und γ-Form anzusehen. Bei der Hydrolyse von Maltose und von α-Alkyl-Glykosiden durch Malto-glykase und analoge Enzyme, und bei jener des Rohrzuckers und der Raffinose durch Invertin, scheint α-Glykose in Freiheit gesetzt zu werden, deren hohe Rotation allmählich, und bei Zusatz von Ammoniak sofort fällt; die β-Alkyl-Glykoside scheinen hingegen γ-Glykose abzuspalten, deren niedrige Drehung ($\alpha_D = +20^0$) allmählich, und bei Zusatz von Ammoniak sofort, steigt.

Zu Seite 307.

Die Oxydation der Glykose mit viel Hydroperoxyd (vier Molecülen) und Eisenvitriol bei höherer Temperatur ergiebt nach Morrell und Crofts (Pr. S. 19, 208) ausser Glykoson auch bedeutende Mengen Säuren, unter denen sich Oxalsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, und Trioxybuttersäure befinden.

Zu Seite 316.

Tetramethyl-Glykonsäure-Lakton erhielten Purdie und Irvine (S. 83, 1021 und 1037) durch Oxydation von Tetramethyl-Glykose mit Brom; es zeigt $\alpha_D = +100{,}7^0$, doch fällt die Drehung binnen drei Tagen allmählich bis $\alpha_D = +39{,}5^0$; beim Kochen mit Baryumcarbonat entsteht das Baryumsalz der Tetramethyl-Glykonsäure $C_{20}H_{38}BaO_{14}$.

Zu Seite 322.

d-Glykosaminsäure-Nitril, bezw. dessen Pentacetat, wurde als identisch mit der S. 520 erwähnten, und durch Abbau des Chitose-Oximes erhaltenen Substanz (S. 792) erkannt.

Zu Seite 328.

Acetol in wasserfreiem Zustande, sowie dessen Acetat und Benzoat, reagiren nach Kling (C. r. 137, 756) nicht nach Art von Aethern oder inneren Oxyden, sondern von Ketonen, und ver-

halten sich demgemäss auch gegen organische Magnesium-Verbindungen.

Phenyl-Acetol, $CH_3.CO.CH(C_6H_5)OH$, gewann CARAPELLA (G. 33, 261) als gelbliches Oel, das unter 40 mm Druck bei 135° siedet, in Wasser unlöslich, in Aether löslich ist, reducirend wirkt, und ein Osazon vom Smp. 153° liefert.

Das Acetat des Acetols siedet nach dem nämlichen Autor unter 40 mm Druck bei 165 bis 170°.

Zu Seite 334.

Wasserfreie Glykose, mit 1 Proc. Salmiak allmählich bei 120 bis 130° verschmolzen, liefert eine Anzahl rechtsdrehender, durch fractionirte Alkoholfällung von einander trennbarer Dextrine, deren Formeln zwischen $3\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ bis $8\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ zu liegen scheinen (KLATT, A. 329, 350); ob sie mit den sog. Glykosinen von GRIMAUX (C. r. 104, 146) identisch, oder auch nur nahe verwandt sind, steht noch dahin.

Die in Alkohol am wenigsten löslichen Fractionen, von denen jedoch fraglich bleibt, ob sie bestimmten Individuen entsprechen, zeigen $\alpha_D = +104{,}71°$ bis $+107{,}22°$, und Reductionsvermögen, die 10,38 bezw. 8,58 Proc. von dem der α-Glykose betragen, also mit steigender Rotation abnehmen. Verdünnte Säuren spalten diese Dextrine unter Rückbildung von Traubenzucker; Salpetersäure giebt d-Zuckersäure; Diastase und Hefenenzyme wirken nicht ein; wasserlösliche Hydrazone oder Osazone konnten nicht erhalten werden.

Zu Seite 363.

Glykuronsäure in Form gepaarter Verbindungen tritt auch nach Eingabe von Cyclogeraniol und Nerol auf (HILDEBRANDT, C. 1903 b, 1081).

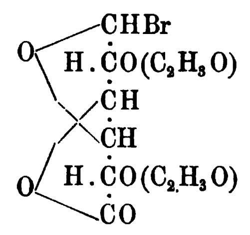
Zu Seite 365.

Glykuronsäure (50 g Lakton in 300 ccm Wasser gelöst) wird durch Kalkhydrat (30 g), und vermuthlich auch durch Alkalien, bei 30 tägigem Stehen im Brutschranke bei 40° in ähnlicher Weise angegriffen wie d-Glykose: es entsteht viel Saccharonsäure, und zugleich ein Gemisch anderer Säuren, unter denen optisch-active Glycerinsäure nachgewiesen werden konnte.

Mit Blausäure verbindet sich Glykuronsäure nicht, auch nicht in Gegenwart von Ammoniak; dagegen liefert ihr Ammoniumsalz mit Cyanammonium, oder die Säure selbst mit Cyan-

kalium (in schwachem Ueberschusse) das Nitril jener Pentoxy-Pimelinsäure, die auch aus α-Glykoheptose erhalten wird.

Ein Diacetyl-Brom-Glykuron erhält man in geringer Ausbeute, wenn man 3 g bei 100° getrocknetes Glykuron und 12 g trockenes Bromacetyl 40 bis 50 Minuten auf einander wirken lässt, in viel kaltes Wasser giesst, mit 750 g Aether auszieht, den Extract gründlich mit Wasser wäscht, und ihn sechs bis zehn Stunden über geglühtem Glaubersalz trocknet, worauf man den Aether abdestillirt, den Rückstand abermals in Aether löst, und mit Ligroin fällt. Die Verbindung hat die Formel



bildet feine weisse Nadeln vom Smp. 90°, ist in festem Zustande und in wässeriger Lösung wenig beständig, löst sich leicht in Alkohol, Aether, und Essigester, wenig in Benzol, gar nicht in Ligroin, und reducirt kochende Kupferlösung (NEIMANN, Dissert. 1904).

Zu Seite 369.

Glykuronsäure-Phenyl-Osazon,

$$\begin{array}{l} CH:N—NH.C_6H_5 \\ C : N—NH.C_6H_5, \\ (CHOH)_3 \\ COOH \end{array}$$

wird rein erhalten, indem man ein Molecül Glykuron mit wenigstens drei Molecülen Phenylhydrazin und Essigsäure einige Tage im Brutschranke bei 40° stehen lässt. Es bildet Knollen und Büschel schön gelber Nadeln vom Smp. 200 bis 205°, ist in Wasser und heissem Benzol wenig, in Aether kaum, in Aceton leicht, in Pyridin sehr leicht löslich, und zeigt in letzterer Lösung Linksdrehung; in Folge seiner grossen Aehnlichkeit mit dem d-Glykosazone ist es zum Nachweise der Glykuronsäure ungeeignet. Das Osazon reagirt noch sauer, bildet Salze, und giebt, beim zweistündigen Erhitzen mit 1,2 Theilen Phenylhydrazin und 20 Theilen Alkohol im Einschlussrohre auf 150°, ein Hydrazid,

in dem also die Gruppe COOH der obigen Formel durch die Gruppe $CO.NH—NH.C_6H_5$ ersetzt ist; auch dieses gleicht dem d-Glykosazone ausserordentlich, bildet schwer lösliche gelbe Nadeln, die bei 212° unter starker Gasentwickelung schmelzen, und ist in Pyridin-Alkohol gelöst linksdrehend.

Auf dem gewöhnlichen Wege (durch Kochen im Wasserbade) kann das Osazon nicht rein erhalten werden, vielmehr entsteht hierbei immer eine Mischung verschiedener Verbindungen, u. a. auch des erwähnten Hydrazides (NEIMANN, Dissert. 1904).

Zu Seite 370.

Ureïdo-Glykuronsäure. Diese, vermuthlich auch im Harne vorkommende, nach dem Hydrazon-Typus $NH_2—CO.N:CH.(CHOH)_4.COOH$ constituirte Verbindung, entsteht bei mehrmonatlichem Verweilen einer Lösung der äquivalenten Mengen der Componenten nebst etwas fünfprocentiger Schwefelsäure im Brutschranke bei 40°, aber nicht quantitativ, da die Reaction auch umkehrbar ist. Sie zeigt etwa $\alpha_D = -22°$, ist in freiem Zustande unbeständig und zerfällt beim Eindampfen in ihre Componenten, wird durch Säuren und Alkalien zersetzt, und von Emulsin und Hefen-Maltoglykase nicht angegriffen. Das neutrale Baryumsalz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, zeigt $\alpha_D^7 = -15{,}83°$ für $c = 8{,}84$, und wirkt erst nach drei bis vier Minuten langem Kochen reducirend; seine Lösung giebt mit ammoniakalischem Bleiessig eine weisse massige Fällung (NEIMANN, Dissert. 1904).

Zu Seite 371.

Die gepaarten Glykuronsäuren sind Verbindungen vom FISCHER'schen Glykosido-Typus. Durch Einwirkung von Diacetyl-Brom-Glykuron auf Phenolkalium entsteht synthetisch die (nach Eingabe von Phenol im Harne auftretende) Phenol-Glykuronsäure; auf dieselbe Weise liefert Euxanthon, in Folge seines unsymmetrischen Baues, zwei Verbindungen, deren eine identisch mit der natürlichen Euxanthinsäure, und die zweite, Iso-Euxanthinsäure, mit ihr isomer ist. Nach Art der β-Glykoside werden letztere beiden Substanzen durch Hefen-Maltoglykase nicht verändert, durch Emulsin und Kefir-Laktoglykase aber allmählich hydrolysirt (NEIMANN, Dissert. 1904).

Zu Seite 371.

Die Bestimmung der Glykuronsäure, die nach der Furolmethode namentlich bei gepaarten Verbindungen sehr un-

zuverlässig, in Gegenwart von Pentosanen, Nucleoproteïnen, und dergl. aber ganz unausführbar ist, gelingt bei einigen Verbindungen, z. B. bei der physiologisch so wichtigen Phenol-Glykuronsäure, indem man 1,35 g mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure von 3 Proc. und 2 ccm Brom im Einschlussrohre drei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei Oxydation zu d-Zuckersäure erfolgt, die leicht abgeschieden werden kann. Bei anderen Verbindungen, z. B. der Menthol-Glykuronsäure, liefert das Verfahren schlechtere, bei noch anderen, z. B. Euxanthinsäure, oder Urochloralsäure, ganz unbrauchbare Ergebnisse (NEIMANN, Dissert. 1904).

Zu Seite 376.

Alkoholische Gährung der Glykose bewirkt auch Saccharomyces pinophtorus melodus und enervans, und zwar liefert die erstere Abart hierbei auch gewisse Ester von specifisch äpfelartigem Geruche (VAN HEST, Z. ang. 1904, 22).

Zu Seite 380 und 402.

Essigsäure entsteht bei der Gährung durch Hefen-Zymase in geringer Menge (0,004 bis 0,010 Proc. des frischen Saftes), und zwar im Ganzen in desto grösserer, je weniger Milchsäure gleichzeitig gebildet wird (BUCHNER und MEISENHEIMER, B. 37, 417).

Zu Seite 386.

Die Hefen lassen sich nach POZZI-ESCOT (Bl. Ass. 21, 394) in bemerkenswerthem Grade an höhere Temperaturen gewöhnen; derartig acclimatisirte Weinhefen vertragen ein bis zwei Minuten 63 bis 65°, 15 Minuten 58°, und sterben bei 55° erst zwischen der 63. und 65. Minute ab; nach TAKAMURA verträgt auch Sakehefe 20 Minuten eine Temperatur von 52°.

Zu Seite 395.

Die alkoholische Gährung der Glykose wird durch geringe Zusätze (0,02 bis 0,10 Proc.) von Kaliseifen, Harzseifen, und Colophonium merklich begünstigt und beschleunigt (EFFRONT, Z. 53, 989).

Zu Seite 399.

Die in einem Liter normaler Anstellhefe enthaltene Zymase genügt stets, um mindestens 1 kg Zucker umzusetzen; die Anhäufung der Zymase erweist sich als unabhängig von ihrem Ver-

brauche und erfolgt daher auch auf zuckerfreien Nährböden; ebenso ist die Wirkung der Zymase unabhängig von der Vermehrung der Hefe, sowie von der Temperatur (VAN HEST, Z. ang. 1904, 22).

Zu Seite 402, 417, und 446.

Neuere Versuche von BUCHNER und MEISENHEIMER (B. 37, 417) bestätigten die früheren Beobachtungen von MEISENHEIMER (H. 37, 526) und STOKLASA (B. 36, 4068), denen gemäss bei der Gährung mittelst Hefen-Zymase stets auch Milchsäure auftritt. Nach Analogie chemischer Zersetzungen, namentlich der von DUCLAUX (s. oben) beschriebenen, bei denen Glykose im Sonnenlichte in Kali-haltiger Lösung etwas Alkohol und Kohlensäure, in Kalk- oder Baryt-haltiger aber viel Milchsäure gab, kann man vielleicht annehmen, dass Milchsäure bei der Spaltung des Zuckers eine wichtige Rolle spielt, und während der Vergährung als Zwischenproduct auftritt:

$$\begin{array}{l} CHO \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}H_2OH \end{array} = \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}H_3 \end{array} + H_2O \right\} = \begin{array}{l} COOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}H_3 \\ \hline COOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}H_3 \end{array} = \begin{array}{l} CO_2 \\ \hline CH_2OH \\ \dot{C}H_3 \\ \hline CO_2 \\ \hline CH_2OH \\ \dot{C}H_3 \end{array}$$

Wie u. a. schon NEUMEISTER (B. 30, 2964), und aus pflanzen- bezw. thier-physiologischen Gründen PFEFFER und NENCKI (B. 35, 4511) vermutheten, wird dann die Gährung durch zwei Enzyme bewirkt, deren eines den Zucker in Milchsäure spaltet, das zweite aber diese in Alkohol und Kohlensäure. Hefe enthält wahrscheinlich beide stets im Ueberschusse, oder bildet sie fortwährend neu, und liefert daher nur die Endproducte der Zersetzung; im Hefen-Presssafte kann aber, je nach den Umständen, bald das eine, bald das andere überwiegen, und thatsächlich bildet er in manchen Fällen relativ viel Milchsäure, während er in anderen die vorhandene zerstört.

Hiermit steht es im Einklange, dass PASTEUR Milchsäure bei Gährung mit reiner Hefe nicht beobachtete, wohl aber AHRENS bei Vergährung mit Presssaft (Z. ang. 1900, 483); neben Milchsäure liefert letzterer auch etwas Essigsäure, und zwar desto mehr, je weniger Milchsäure angehäuft wird.

Wohl bemerkt hierzu, dass, wie er und Oesterlein (B. 34, 1139) durch Ueberführung von Weinsäure in Oxalessigsäure bei niederer Temperatur zeigten, Verschiebungen von Hydroxylgruppen wie die hier in Frage kommenden, auf intramolecularer Wasserabspaltung beruhen, und auf der Tautomerie der Enol- und Ketoformen, entsprechend den Formeln

$$\begin{array}{l} COOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}OOH \end{array} -H_2O = \begin{array}{l} COOH \\ \dot{C}(OH) \\ \| \\ CH \\ \dot{C}OOH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} COOH \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}OOH \end{array} ;$$

auf die Analogie dieser Reaction mit der Hydroxylverschiebung bei der Gährung haben die Genannten hingewiesen. Berücksichtigt man nun, dass das Wasserstoffatom der neben der Aldehydgruppe sitzenden CHOH-Gruppe am stärksten reactiv beeinflusst ist, so ergiebt sich für die Abspaltung von einem Molecül Wasser aus der Glykose nothwendig das Schema:

$$\begin{array}{l} CHO \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}H_2OH \end{array} -H_2O = \begin{array}{l} CHO \\ \dot{C}(OH) \\ \| \\ CH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}H_2OH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} CHO \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}H_2OH. \end{array}$$

Ein solches Product würde entstehen können durch Aldolcondensation von Glycerinaldehyd mit Methylglyoxal, und muss also bei der hydrolytischen Spaltung auch in diese Componenten zerfallen. Glycerinaldehyd geht nun, wie Wohl festgestellt hat, in schwach alkalischer Lösung selbst leicht in Methylglyoxal über, und dass solche α-Aldehyd-Ketone sich in alkalischer Lösung allgemein in die entsprechenden α-Oxysäuren (in diesem Falle also α-Milchsäure) umlagern, ist bekannt; aber auch Methylglyoxal selbst ist (als Osazon) bei der rein chemischen Spaltung des Traubenzuckers in alkalischer Lösung nachgewiesen worden (Pinkus, B. 31, 31); ferner ist zu erwähnen, dass nach einer Beobachtung Kiliani's Glycerinaldehyd und Milchsäure die Spaltungsstücke darstellen, aus denen durch Aldolcondensation das Saccharin zu entstehen scheint. Aus allen diesen Gründen hält Wohl es für wahrscheinlich, dass die Verschiebung der Hydroxylgruppen bei der Zymase-

wirkung einer Wasserabspaltung in schwach alkalischer Lösung wie beim Uebergang von Weinsäure in Oxalessigsäure analog ist.

Zu Seite 404.

Zymase ist nach BAU (Woch. f. Brauerei 1903, Nr. 47) weit empfindlicher als Maltoglykase, Melibioglykase, oder gar Invertin gegen höhere Temperaturen, proteolytische Enzyme, oder Zusätze; bringt man 3 g Unterhefe Frohberg mit 100 ccm folgender Lösungen bei 12 bis 17° 29 Stunden zusammen, so wird ihre Zymase schon in hohem Grade geschwächt: durch solche mit 2 Proc. Weinsäure, 0,5 Proc. Essigsäure oder Milchsäure, 0,2 Proc. Schwefelsäure, Aetznatron, und Soda, 0,1 Proc. Salzsäure, sowie durch solche mit 15 Proc. Alkohol.

Was die Concentration anbelangt, so erregt Zymase bei $c = 74$ in Lösungen von Glykose oder Rohrzucker keine Gährung mehr, stirbt vielmehr alsbald ab (BOKORNY, Chz. 27, 1106).

Zu Seite 406.

Dass thierische Zymasen im Muskelgewebe, Lunge, Leber, Pankreas, und anderen Organen vorhanden sind, bestätigten neuerdings STOKLASA und CZERNY (B. 36, 4058); sie erweisen sich auch nach 4- bis 6 stündigem Erhitzen auf 100° wirksam, erregen sofort stürmische Gährung, die ihren Höhepunkt schon nach sechs bis acht Stunden erreicht, und erzeugen (in Folge eines Gehaltes an specifischen Enzymen?) stets auch eine nicht unerhebliche Menge Milchsäure.

FEINSCHMIDT (Bioch. 1, 756) und BORRINO (Bioch. 2, 39) fanden diese Angaben bestätigt, und isolirten Zymase auch aus den Nucleoproteïden und Nucleohistonen der Nieren.

Reich an Zymasen sind Blut und Körpersäfte von Schildkröten, sowie die Eier von vielen Wirbellosen, namentlich auch von Insecten, z. B. von Ameisen (KOBERT, Bioch. 2, 37).

Zu Seite 410.

Echte Milchsäure-Gährung bewirkt Streptococcus lacticus, der mit dem zu den Pneumoniecoccen gehörigen Strept. lanceolatus nahe verwandt, aber nicht pathogen ist, und in zahlreichen, zum Theile auch bei niedriger Temperatur gedeihenden Varietäten auftritt (KRUSE, Chz. 27, R. 288).

Reichliche Mengen i-Milchsäure (neben Buttersäure) liefert nach SCHARDINGER (C. 1903 b, 1198) ein zur Gruppe der Heu-

bacillen zählender Bacillus thermophilus, der noch bei 60° gut gedeiht.

Zu Seite 410.

In einer weiteren Arbeit über Milchsäuregährung beschrieb HENNEBERG (Ö. 32, 887) nachstehende 21 Gährungserreger, die bezüglich Aussehen, Form und Grösse der Zellen, Wachsthumsweise in Flüssigkeiten und auf festen Nährböden, Optimum und Maximum der Temperatur, u. s. f., charakteristische Unterschiede aufweisen, deren Namen aber in vielen Fällen immer noch nur als Gruppenbezeichnungen aufzufassen sein dürften:

1. Bac. Delbrücki Leichmann, nicht identisch mit Bac. fermentum von BEYERINCK.
2. Bac. Delbrücki var. α.
3. Bac. lactis acidi Leichmann.
4. Saccharobacillus pastorianus van Laer.
5. Saccharobacillus pastorianus, var. berolinensis.
6. Saccharobacillus pastorianus, var. berolinensis fasciformis.
7. Bac. Lindneri.
8. Bacterium lactis acidi Leichmann.
9. Pediococcus lactis acidi Lindner.
10. Bac. Aderholdi.
11. Bac. cucumeris fermentati.
12. Bac. brassicae fermentatae.
13. Bac. panis fermentati.
14. Bac. Beyerincki.
15. Bac. Maerckeri, aus Getreide-Maische.
16. Bac. Wehmeri, aus Melassen-Maische.

17 bis 21. Bac. Listeri, Wortmanni, Hayducki, Buchneri, Leichmanni I, II, III, sämmtlich aus Presshefe.

Alle diese Formen, von denen 2., 5., 7., und 10. bis 21. neu aufgefunden sind, vergähren Traubenzucker, doch wechselt die Grösse und Raschheit der Säurebildung in hohem Maasse mit der Zusammensetzung und Reaction der Nährlösung (namentlich mit dem Stickstoffgehalte) sowie mit der Temperatur, so dass die Optima zwischen 17 und 41°, die Maxima zwischen 38 und 52°, die Minima zwischen 37 und 22° (und noch erheblich tieferen Lagen) schwanken. Alkoholzusatz von 3 Proc. hemmt die Wirkungen der Formen 3. und 8., solcher von 4 Proc. die von 1. und 7., solcher von 8 Proc. die von 6., während jene von 1., 6., und 7. durch kleine Zugaben (1 bis 3 Proc.) begünstigt zu werden

scheinen. Die Erreger 1. und 3. geben aus Traubenzucker l-Milchsäure, 8. erzeugt dagegen d-Milchsäure.

Zu Seite 417.

Dass Milchsäure-, und wohl auch Buttersäure-Gährung der Wirksamkeit specifischer Enzyme, Zymasen, zuzuschreiben seien, hält POZZI-ESCOT auch durch seine Versuche für bestimmt erwiesen (Bl. Ass. 21, 397).

Zu Seite 418.

Eine Art Ameisensäure-Gährung der Glykose bewirkt nach OMELIANSKI (Chz. 28, R. 27) Bacterium formicicum aus Pferdemist, am besten bei Luftzutritt und bei 35°; es scheinen Alkohol, l-Milchsäure, Essigsäure, und viel Ameisensäure zu entstehen, doch wird letztere alsbald grösstentheils zu Wasserstoff und Kohlensäure weiter zersetzt. Mannit wird in gleicher Weise vergohren.

Ameisensäure scheint aus Glykose (und auch aus anderen Kohlenhydraten) in kleinen Mengen durch ein specifisches Enzym, das Formizym, gebildet zu werden, das sich in den Ameisen, aber auch z. B. in Regenwürmern, und in manchen anderen niedrigen Thieren vorfindet (KOBERT, Bioch. 2, 37).

Möglicher Weise entsteht die Ameisensäure, die BUCHNER und MEISENHEIMER (B. 37, 424) bei der Vergährung von Zucker mit Hefenpresssaft beobachtet zu haben glauben, durch ein analoges Enzym.

Zu Seite 418.

Bei der Valeriansäure-Gährung durch die Enzyme der Ascaris-Arten entstehen nach WEINLAND (Biol. 45, 113) auch grössere Mengen Capronsäure.

Zu Seite 435.

Bei der Vergährung der Glykose durch Rauschbrand-Bacillen ergiebt die asporogene Form viel Milchsäure (meist die d-, zuweilen auch die i-Säure), die sporulirende aber, durch weitere Zersetzung, viel Buttersäure und Propionsäure; Alkohole sind nicht nachweisbar. Der Bacillus ödematis maligni liefert Milchsäure (die er nicht weiter verändert), Buttersäure und Alkohol, und ebenso der Bac. putrificus Bienstock (GRASSBERGER und SCHATTENFROH, C. 1903b, 843).

Zu Seite 436.

Methan-Gährung erregt nach MAZÉ (C. r. 137, 887) eine in faulen Blättern sehr verbreitete Sarcina-Art; da sie aber stets erst im Gefolge von Buttersäure-Bacterien auftritt und deren Producte benutzt, auch Natriumbutyrat in Abwesenheit aller Kohlenhydrate vergährt, so ist es fraglich, ob sie letztere überhaupt direct anzugreifen vermag.

Zu Seite 439.

BEYERINCK ist neuerdings geneigt, die Existenz der Anaërobie gänzlich zu leugnen, und diesen Begriff für „Phantasie“ zu erklären (Bl. B. 17, 154).

Zu Seite 440.

Definitionen für das Gährungsvermögen, die von den üblichen abweichen, gaben neuerdings WENDER (Chz. 27, 571) sowie VANDEVELDE (Bl. B. 17, 400).

Zu Seite 441.

Obergährige Hefe bedarf nach VAN HEST (Z. ang. 1904, 22) zur dauernden Erhaltung ihres Lebens unbedingt Sauerstoff; doch ist es auffälliger Weise möglich, bis neun Generationen ohne oder fast ohne Sauerstoffzutritt heran zu züchten, ohne dass eine merkliche Veränderung der Eigenschaften einträte.

Das Verhältniss zwischen verbrauchtem Sauerstoffe und entwickelter Kohlensäure ist schon bei der Vergährung von Glykose nicht immer $= 1$, noch weniger bei der anderer Zuckerarten (KOLLEGORSKY und ZASSOUCHINE, Z. ang. 1904, 55).

Zu Seite 445.

Dafür, dass die Gährung in erster Linie unter dem Einflusse der Zymase, und nicht unter dem des Lebensprocesses der Hefenzellen erfolgt, spricht nach VANDEVELDE (Bl. B. 19, 398) auch die Thatsache, dass bei der Vergährung von Lösungen, die relativ grosse Mengen ungiftiger Salze enthalten (Chloride, Sulfate, Nitrate, Phosphate von Alkalien, Ammoniak, Zink), weder die Gesammtmenge der entwickelten Kohlensäure, noch die zur Zersetzung von drei Vierteln des Zuckers erforderliche Anzahl Stunden, in regelmässiger Beziehung zur procentischen und molecularen Concentration, oder zum osmotischen Drucke der Salzlösungen steht.

Zu Seite 447.

Die Vergährung der Glykose, und auch anderer Zuckerarten durch Hefe erweist sich nach RICHTER völlig unabhängig von der Zerlegung irgend welcher sonst vorhandener Nährstoffe (Z. ang. 1904, 55). Nach LINDNER hingegen ist es vielleicht gerade der Zweck der Gährung, die Zuckerarten zu zerstören, damit sodann die Assimilation der Nährstoffe, namentlich der stickstoffhaltigen, erfolgen könne (Z. ang. 1904, 15).

Zu Seite 450.

Die intramoleculare Athmung keimender Samen soll auch nach NABOKICH (Bot. 21, 467) in ihrem Verlaufe völlig jenem der alkoholischen Gährung entsprechen, und Alkohol und Kohlensäure im richtigen Verhältnisse, fast quantitativ, und ohne Nebenproducte liefern; nur bei Gegenwart reichlicher Mengen von Peptonen oder Asparagin, die allerdings die Geschwindigkeit der Zersetzung merklich steigern, entstehen auch grössere Mengen Säuren. Leiden die Samen von Anfang an Mangel an Kohlenhydraten, so werden auch organische Säuren in den Kreis der Zersetzung einbezogen.

Zu Seite 470 und 487.

Die von FISCHER (B. 34, 629; 36, 2575) und anderen Forschern bisher vergeblich angestrebte „asymmetrische Synthese“ verwirklichte MARCKWALD (B. 37, 349), indem er Methyläthyl-Malonsäure, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, in das saure Brucinsalz überführte, und dieses erhitzte, wobei die freie COOH-Gruppe in Form von Kohlensäure abgespalten wird, und das Brucinsalz der l-Valeriansäure zurückbleibt, die man mittelst Schwefelsäure leicht in Freiheit setzen kann.

Zu Seite 473.

α-Methyl-Glykosid wird in Milchsäuregährung nur durch Gruppe 4 der von HENNEBERG neu beschriebenen Bacterien versetzt (Ö. 32, 887).

Zu Seite 474.

Monobenzal-α-Methyl-Glykosid entsteht schon bei mehrstündigem Kochen einer Lösung des Glykosides in Benzaldehyd nebst etwas wasserfreiem Glaubersalz, bildet schöne Krystalle vom Smp. 194°, und zeigt $\alpha_D = +85°$ (VAN EKENSTEIN, Amst. Akad. 1903, 658).

Zu Seite 476.

Monobenzal-β-Methyl-Glykosid gleicht völlig der α-Verbindung, bildet schöne Krystalle vom Smp. 194°, und zeigt $\alpha_D = -75°$ (VAN EKENSTEIN, Amst. Akad. 1903, 658).

Zu Seite 488.

Dibenzal-Glykose wurde bisher nur als Syrup erhalten, und ist schwach rechtsdrehend; sie enthält noch eine Hydroxylgruppe und liefert daher ein Acetat, das aber ebenfalls nicht krystallisirt. (VAN EKENSTEIN, Amst. Akad. 1903, 658).

Zu Seite 490.

β-Chloralose, in den Organismus eingeführt, giebt nach MAYER (C. 1903, 474) nur Spuren Urochloralsäure, hauptsächlich aber linksdrehende Substanzen noch unbekannter Natur.

Zu Seite 498.

Bromglykosido-Phenol (Phenol-Bromglykosid), $C_6H_{10}BrO_5.C_6H_5$, gewann SLOAN-MILLS (N. 88, 218), indem er eine Lösung von Acetodibromglykose und Phenolkalium in Chloroform 14 Tage stehen liess, das Filtrat verdunstete, den Rückstand mit Essigsäure neutralisirte, und dann mit Aether ausschüttelte. Es bildet weisse Krystalle vom Smp. 165°, löst sich leicht in Aether, Aceton, und Essigester, etwas in Alkohol, wenig in Chloroform, wirkt nicht reducirend, und reagirt nicht mit Silbernitrat. Die Lösung in concentrirter Natronlauge giebt, vorsichtig neutralisirt, einen krystallinischen Niederschlag vom Smp. 170 bis 180°, der Kupferlösung erst nach dem Kochen mit Säuren reducirt.

Zu Seite 502.

Glykamin ist nach ROUX (A. ch. VIII, 1, 72) beim Erwärmen weit beständiger als d-Glykosamin. Brom oder Natriumhypobromit ergeben zunächst d-Glykose, Ammoniak, und Stickstoff, weiterhin auch Oxalsäure, rauchende Salzsäure wirkt bei 125° noch nicht ein, Jodwasserstoff und Phosphor reduciren bei 130° zu normalem α-Hexylamin. Kalilauge greift bei 100° nicht an; mit Kalk entstehen Lösungen einer beim Erhitzen coagulirenden, beim Erkalten wieder verschwindenden Calcium-Verbindung.

Beim Auflösen in heissem Oxalester entsteht Diglykoxamid, $C_6H_{13}O_5.NH.CO.CO.NH.C_6H_{13}O_5 + 1,5\,H_2O$; es bildet weisse Krystalle vom Smp. 178°, wird bei 110° wasserfrei, und ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich. Acetylaceton-Glyk-

amin, $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3):NC_6H_{13}O_5$, bildet weisse Nadeln vom Smp. 172°, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, und wird durch heisse verdünnte Säuren gespalten.

Zu Seite 507.

Osseo-Mucoïd erweist sich nach GIES und SEIFERT (Bioch. 2, 149) als normaler Bestandtheil sämmtlicher Knochen.

Zu Seite 509.

Glykoalbumosen kommen nach SIMON (Bioch. 1, 746) in nicht unbeträchtlicher Menge in der Leber vor.

Zu Seite 514.

d-Glykosamin wird durch Natriumamalgam nicht, und sein Oxim nur unter völliger Zersetzung reducirt (MAQUENNE, C. r. 137, 658).

Mit eisenchlorid-haltiger Orcinlösung behandelt, giebt Glykosamin nach BIAL (Bioch. 2, 188) nicht dieselbe Reaction wie d-Glykose (s. unten); nach vorheriger Einwirkung von salpetriger Säure (Kaliumnitrit und Salzsäure), tritt die Pentosen-Reaction zu Tage.

Zu Seite 516.

Glykosamin-Tribenzoat beschrieb KUENY (H. 14, 330) als gelbliches, bei 60° erweichendes Pulver.

Zu Seite 531.

Glykose-p-Nitrophenyl-Hydrazon, $C_{12}H_{17}O_7N_3$, erhielten VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (R. 22, 434) in zwei Modificationen. Die α-Form entsteht, wenn man eine Lösung von je 2 g der Componenten in 30 ccm Alkohol von 96 Proc. zehn Minuten im Wasserbade erwärmt, den Alkohol über Schwefelsäure verdunsten lässt, und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt; sie bildet gelbe Nadeln vom Smp. 185°, löst sich wenig in Alkohol, und zeigt in einer Lösung aus gleichen Theilen Pyridin und Methylalkohol $\alpha_D = +21,5°$. Die β-Form scheidet sich aus der eisessigsauren Lösung der Componenten schon bei gewöhnlicher Temperatur ab; verdunstet man die Essigsäure über Kalk, wäscht den Rückstand mit Wasser, und krystallisirt aus Alkohol um, so erhält man lange schöne gelbe Nadeln vom Smp. 195°, deren Lösung $\alpha_D = -128,7°$ zeigt. Beide Formen ergeben das entsprechende, schon von HYDE (B. 32, 1810) beschriebene Osazon.

Glykose-p-Dinitrodibenzyl-Hydrazon erhielten die nämlichen Autoren in schönen Krystallen vom Smp. 142°.

Zu Seite 536.

Die polarimetrische Prüfung der Osazone nach NEUBERG's Verfahren empfiehlt sich nicht nur dadurch, dass sie in der Regel hohe und daher leicht festzustellende Drehungen ergiebt, sondern auch durch den Umstand, dass die Osazone aus der Pyridin-Alkohol-Lösung durch blossen Zusatz von Wasser, Ligroin, u. s. f. fast quantitativ zurückgewonnen werden können.

Zu Seite 539.

Glykose-p-Nitrophenyl-Osazon zeigt in einer Lösung aus gleichen Theilen Pyridin und Methylalkohol $\alpha_D = -21{,}4^0$ (VAN EKENSTEIN und BLANKSMA, R. 22, 434).

Zu Seite 557.

Nach WEEVERS (Jahrb. f. Bot. 39, 229) scheinen die Glykoside, wie schon PFEFFER vermuthete, in vielen Fällen den Zweck zu haben, Glykose in Form eines transitorischen, schwierig diosmirenden Reservestoffes zu binden; wandert dann der abgespaltene Traubenzucker ab, so vermag sich der Paarling unter dem Einflusse des Sonnenlichtes mit neuer Glykose zu vereinigen, u. s. f.

Zu Seite 568.

Zum Nachweise der Glykose kann nach BIAL (Bioch. 2, 188) die mit Eisenchlorid versetzte salzsaure Orcinlösung dienen, wenn man die Kochzeit auf ein bis zwei Minuten verlängert, mit Amylalkohol auszieht, und den Extract im Spectroskope prüft, wobei ein charakteristischer Streifen im Gelben, und Auslöschung im Anfangstheile des Grünen bemerklich wird. Dieser Reaction zufolge soll sich die Gegenwart von Glykose-Gruppen im Hühner-Eiweiss und -Eigelb, im Blut-Albumin und -Globulin, sowie in noch anderen Albuminaten, und deren Abwesenheit im Caseïn und Pseudomucin diagnosticiren lassen.

Zu Seite 573.

Ein Reagens, das Glykose, selbst in sehr verdünnten Lösungen (0,05 Proc.), schon in der Kälte, selbst bei 0°, nachzuweisen gestattet, stellt man nach GAWALOWSKI (C. 1903b, 1260) wie folgt dar: Man löst einerseits 40 g Kupfervitriol und 3 g Salmiak kalt zu 160 ccm, andererseits 130 g Aetznatron und 80 g

Weinstein zu 600 ccm, mischt allmählich, ergänzt zu einem Liter, setzt unter stetem Schütteln reichlich Alkohol von 90 bis 92 Proc. zu, und scheidet die untere, tief lasur-blaue Schicht, die 1,409 bis 1,412 specifisches Gewicht zeigt, schliesslich ab. Das äusserst empfindliche Reagens ist leider nur im Eisschranke einige Zeit haltbar.

Zu Seite 573.

Zum Nachweise der Glykose benutzen Bonnans und Salm (C. 1903 b, 1150) ein kochendes Gemisch von 10 ccm einer Lösung, die im Liter 35 g Kupfervitriol und 5 ccm Schwefelsäure enthält, von 10 ccm einer Lösung, die aus 150 g Seignettesalz und 300 ccm Natronlauge von 1,32 Dichte besteht, und von 5 ccm einer fünfprocentigen Lösung gelben Blutlaugensalzes; es tritt schliesslich intensive Schwarzfärbung ein.

Zu Seite 582.

Zur Glykose-Bestimmung im Harne nach Lohnstein fand Demant (Chz. 27, 320 und R. 314) eine Gährdauer von wenigstens 8 Stunden bei 30°, und von 24 Stunden bei 20° nöthig.

Zu Seite 583.

Bei der Selbstzersetzung Fehling'scher Lösung entstehen nach Rosenthaler (A. ph. 241, 589) anfangs Ameisensäure, Dioxyweinsäure, und Tartronsäure, die sich aber alsbald weiter zersetzen.

Zu Seite 589.

Bei der Glykose-Bestimmung mit Kupferlösung empfiehlt Beulaygue (C. r. 138, 51) als Indicator Schwefelnatrium; zwei Tropfen der Lösungen, auf Fliesspapier zusammengebracht, erzeugen, so lange noch Kupfer vorhanden ist, einen schwarzen Fleck.

Zu Seite 613.

Eine Quecksilber-Lösung, die, im Ueberschusse angewandt, mit Glykose schon in der Kälte einen starken Niederschlag giebt, erhält man nach Behrendt (B. 36, 3390), wenn man 45,18 g Jodquecksilber in 200 ccm Wasser aufschlämmt, die Fällung mit 75 g Jodkalium in Lösung bringt, und mit doppeltnormaler Kalilauge auf einen Liter auffüllt.

Zu Seite 615.

Zur raschen vergleichenden Bestimmung der Glykose im Harne schlägt BEHRENDT (B. 36, 3390) folgendes Verfahren vor: Man behandelt 32,747 g trockenes basisches Wismuthnitrat mit 450 ccm doppeltnormaler Natronlauge, und löst die entstehende Suspension mit 50 g Seignettesalz zu einem Liter. Mit 10 ccm dieser Lösung überschichtet man in einem Reagensglase 10 ccm des Harnes (der enteiweisst, und bei über 2 Proc. Glykosegehalt auf das Doppelte verdünnt sein muss), hält im Wasserbade 30 bis 45 Minuten in starkem Kochen, lässt den Niederschlag von Wismuthoxydul absitzen, und liest sein Volumen in einem entsprechend graduirten „Niederschlag-Saccharometer“ ab; es ist dem Glykosegehalte direct proportional, wird durch Anwesenheit von Phosphaten nicht beeinflusst, und führt zu Resultaten, die für Harne von 0,50 bis 3,50 Proc. Glykosegehalt um 0,2 bis 0,15 Proc. hinter denen der Titration mit Kupferlösung zurückbleiben.

GOLDMANN (Chz. 27, R. 328) und WOLF (Chz. 28, R. 5) erhielten nach dieser Methode keine brauchbaren Ergebnisse.

Zu Seite 620.

Die Bestimmung von d-Glykose neben Dextrin in Mischungen beider, in Stärkesyrupen, sowie in festen Stärkezuckern, kann nach RÖSSING auf Grund der Beobachtungen erfolgen, dass das Reductionsvermögen der reducirenden Dextrine durch Barytwasser nicht ebenso wie jenes der d-Glykose verändert wird, und dass die völlige Verzuckerung reiner Dextrine leicht gelingt, wenn man 2 g in 50 ccm löst, mit 50 ccm Wasser und 15 ccm rauchender Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) im Kolben mit Rückflusskühler zwei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten fast neutralisirt, und zu 250 ccm auffüllt, worauf man dann weiter nach ALLIHN verfährt; der unvermeidlichen Reversion wegen hat man einen Correcturfactor zu benutzen, als welcher empirisch 0,93 ermittelt wurde. Die Gesammtmenge der Glykose nach der Inversion, vermindert um die Menge der schon ursprünglich vorhandenen, ergiebt also, nach vollzogener Correctur, den Betrag des Dextrines.

Zu Seite 629.

Den Nachweis von Benzoësäure-Sulfinid als Salicylsäure fand WAUTERS (Chz. 27, 1227) brauchbar, wenn man nach der Behandlung mit Kalihydrat in wenig Wasser löst, mit Schwefel-

säure ansäuert, mit Chloroform auszieht, und die decantirte Chloroformschicht unmittelbar mit Wasser und Eisenchlorid schüttelt.

Zu Seite 651.

Krystallisirte Mannose fand STERNBERG (C. 1904, 191) anfangs intensiv süss, dann aber anhaltend bitter, und glaubt dies auf ihre chemische Constitution zurückführen zu sollen; nach NEUBERG und MAYER schmeckt indess völlig reine Mannose auch dauernd rein süss.

Zu Seite 657.

Monobenzal-Methyl-Mannosid bildet schöne Krystalle vom Smp. 110° und ist schwach linksdrehend.

Dibenzal-Methyl-Mannosid wird in Krystallen vom Smp. 178° erhalten, und zeigt $\alpha_D = -5^0$ (VAN EKENSTEIN, Amst. Akad. 1903, 658).

Zu Seite 658.

Dibenzal-Mannose ist ein schwach rechtsdrehender Syrup, und gleicht völlig der Glykose-Verbindung (VAN EKENSTEIN, Amst. Akad. 1903, 658).

Zu Seite 658.

Ein dem Glykamin völlig analoges Mannamin erhielt MAQUENNE (zugleich mit ersterem) bei der Reduction des Isoglykosamins (Chz. 27, 1110).

Zu Seite 660.

Mannose-p-Nitrophenyl-Hydrazon tritt nach VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (R. 22, 434), wie die analoge Glykoseverbindung, in zwei Formen auf: die erste bildet gelbe Krystalle vom Smp. 190°, von denen 100 ccm Wasser nur 12 mg aufnehmen, die zweite schöne gelbe Nadeln vom Smp. 202°.

Zu Seite 687.

Galaktose gewann ROSENTHALER (A. ph. 241, 614) bei der Hydrolyse des Saponins von Entada scandens; nach VOTOČEK und VONDRAČEK (B. 26, 4372) entsteht sie auch bei der Hydrolyse des Solanins und Convallamarins, und nach SCHMIDT (Chz. 27, 973) bei der des Robinins (neben anderen Zuckern).

TOLLENS und MÜTHER (Z. 54, 59; 37, 298) erhielten Galaktose, neben Mannit, Fukose, und etwas Arabinose, bei der

Hydrolyse des Seetanges, und neben Glykose und Fruktose be der des sogen. Caragheen - Mooses (d. i. die Alge Chondrus crispus).

Zu Seite 721.

Einige Ester der Isobrenzschleimsäure beschrieb CHAVANNE (C. r. 137, 992).

Zu Seite 726.

Das β-Aminopyridin-Salz der Schleimsäure stellte PICTET dar (C. r. 137, 860); bei der trockenen Destillation liefert es N-Pyridyl-Pyrrol, aus dem sich das Nicotin synthetisch darstellen lässt.

Zu Seite 736.

Galaktose wird durch die thierischen Zymasen mit Leichtigkeit in alkoholische Gährung versetzt (STOKLASA und CZERNY, B. 36, 4058).

Zu Seite 737.

Milchsäure-Gährung der Galaktose erregen sämmtliche Classen der neuerdings von HENNEBERG beschriebenen Bacterien, am stärksten die der Gruppen 4, 5, und 9 (Ö. 32, 887).

Die Ameisensäure-Gährung der Galaktose (und auch des Dulcites) verläuft wie die der d-Glykose, ergiebt aber auch Bernsteinsäure (OMELIANSKI, Chz. 28, R. 27).

Zu Seite 745.

Dibenzal-Galaktose ist ein schwach rechtsdrehender Syrup (VAN EKENSTEIN, Amst. Akad. 1903, 658).

Zu Seite 746.

Galaktamin ist gegen Hitze weniger beständig wie Glykamin, und bildet wie dieses eine Calciumverbindung (ROUX, A. ch. VIII, 1, 72).

Zu Seite 751.

Galaktose-Methylphenyl-Hydrazon schmilzt nach VOTOČEK und VONDRAČEK (B. 36, 4372) bei 188°, nach TOLLENS und MÜTHER (Z. 54, 66; B. 37, 312) bei 189 bis 190°, und nicht bei 180°.

Galaktose-p-Nitrophenyl-Osazon erhielten VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (R. 22, 434) aus alkalischer und saurer Lösung stets nur in einer Modification, die gelbe Nadeln vom

Smp. 192° bildet, und in einer Lösung aus gleichen Theilen Methylalkohol und Pyridin $\alpha_D = +45,6°$ zeigt.

Galaktose-p-Dinitrobenzyl-Hydrazon gewannen dieselben Forscher in gelben Krystallen vom Smp. 153°.

Zu Seite 778.

Ein dem Chitin sehr nahe verwandter Körper scheint, wie schon frühere Forscher, u. A. TICHOMIROFF (H. 9, 518 und 566) angaben, das Chorionin zu sein, das den Hauptbestandtheil der Schalen des Seidenspinner-Eies bildet (FARKAS, Pf. 98, 547).

Zu Seite 795.

Inulin wiesen KASTLE und CLARK (Am. 30, 422) als Reservestoff der Artischocken nach.

Inulo-Fruktase enthalten nach KOBERT (C. 1903b, 1250) die Körpersäfte vieler niedriger Thiere, jedoch stets nur in sehr geringen Mengen.

Zu Seite 807.

Fruktose scheint, neben Glykose, Arabinose, und Xylose, bei der Hydrolyse einer Hemicellulose zu entstehen, die in den Wurzeln und Stengeln des Besenriedes, Molinia coerulea, enthalten ist (SCHULZE und CASTORO, H. 39, 318).

TOLLENS und MÜTHER (Z. 54, 59) zeigten, dass Fruktose, neben Glykose und Galaktose, bei der Hydrolyse der Alge Chondrus crispus (des sog. Caragheen-Mooses) entsteht.

Zu Seite 808.

Fruktose findet sich nach SCHLESINGER (C. 1903b, 1464) auch in normalen menschlichen Harnen, und in diabetischen zuweilen als alleinige Zuckerart, in einer von der Art der Nahrung abhängigen Menge. Zufuhr von Stärke, Glykose, und Inulin scheint diese kaum zu beeinflussen, solche von Fruktose oder Rohrzucker aber bedeutend zu steigern, indem von den beiden letztgenannten Zuckern 12,5 bezw. 22 Proc. in Form von Fruktose wieder ausgeschieden werden. Auf Eingabe von Phloridzin wird während der ersten sechs Stunden d-Glykose abgeschieden, und erst weiterhin wieder Fruktose.

Zu Seite 822.

Als Rotation der Fruktose giebt BUISSON (Bl. Ass. 21, 499) $\alpha_D = -108,54°$ an, VILLIERS (Bl. Ass. 21, 505) $\alpha_D = -(103,4° - 0,56\,t + 0,108\,p)$.

Zu Seite 831.

Das Phenylhydrazon des Oxymethyl-Furols, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, erhielten TOLLENS und MÜTHER (Z. 54, 65; B. 37, 298) in Form schöner, gelber Krystalle vom Smp. 141°, die in Weingeist ziemlich löslich waren.

Zu Seite 833.

Die Oxydation der Fruktose mit überschüssigem Hydroperoxyd und Eisenvitriol verläuft genau wie jene der d-Glykose, und ergiebt die nämlichen Producte (MORRELL und CROFTS, Pr. S. 19, 208).

Zu Seite 840.

Die moleculare Gefrierpunkts-Depression der Lävulinsäure in Phenol-Lösung fand ROBERTSON (S. 83, 1425) für 1° zu 82.

Zu Seite 868.

Milchsäure-Gährung der Fruktose bewirken alle von HENNEBERG neuerdings beschriebenen Bacterien (Ö. 32, 887), am stärksten die der Gruppen 1, 3, 5, und 9.

Zu Seite 871.

Dibenzal-Fruktose ist ein schwach linksdrehender Syrup (VAN EKENSTEIN, Amst. Akad. 1903, 658).

Zu Seite 887.

Fruktose reducirt alkalische Lösungen von Seleniaten, Phosphorwolframsäure, und Molybdänsäure, angeblich in charakteristischer Weise (RAUDONE, Bioch. 2, 224).

Zu Seite 889.

Träger der Sesamöl-Reaction der Fruktose ist nach CANZONERI (G. 33, 253) ein öliger Stoff, der erst bei der Einwirkung der Salzsäure aus einer anderen, bisher noch nicht isolirten Substanz abgespalten wird; nach LEHNKERING (C. 1904, 222) geben auch völlig reine Sesamöle die Reaction oft nur sehr schwach.

Zu Seite 959.

Dibenzal-Sorbinose ist ein schwach linksdrehender Syrup (VAN EKENSTEIN, Amst. Akad. 1903, 658).

Zu Seite 966.

Formose entsteht nach SEYEWETZ und GIBELLO (Chz. 28, 125) durch Condensation von Trioxymethylen in Natriumsulfithaltiger Lösung, neben oder sogar aus Rohglycerose (s. oben).

Zu Seite 996.

Der aus Perseït erhaltene Kohlenwasserstoff C_7H_{12} ist nach MARKOWNIKOW (Ch. 28, 64) identisch mit dem Heptanaphtylen-1-2 aus kaukasischem Erdöl und aus Harzessenz.

Zu Seite 981.

Als zuckerartige Bestandtheile des Solanins (und Convallamarins) erwiesen VOTOČEK und VONDRAČEK (B. 36, 4372) d-Glykose, Rhamnose, und d-Galaktose, und ZEISEL und WITTMANN (B. 36, 3554) d-Glykose.

Zu Seite 1026.

Die mit Inosit gepaarte Phosphorsäure von POSTERNAK ist nach SCHULZE und WINTERSTEIN (H. 40, 120) die nämliche Substanz, die diese Forscher früher in verschiedenen Samen auffanden, z. B. im Senfsamen (H. 22, 90; B. 30, 2299).

Zu Seite 1050.

Den Beobachtungen von PROSKOWETZ schliessen sich auch solche von BRIEM an (Ö. 32, 707), denen gemäss eine Mutterrübe 5 Proc., die an ihr sitzenden Neubildungen aber 9 bis 11 Proc. Zucker enthalten können.

Zu Seite 1051.

Rohrzucker tritt nicht selten im Harne von Diabetikern auf, nach SCHLESINGER (C. 1903b, 1465) besonders auf Verabreichung stärkehaltiger Nahrung hin.

Zu Seite 1065.

Rohrzucker gehört nach FARADAY (1846) zu den Diamagnetismus zeigenden Substanzen.

Zu Seite 1093.

Die allgemeinen Gesetze der Auflösungs-Geschwindigkeit fester Körper in Wasser erörterte BRUNNER (Z. Ph. 47, 102).

Zu Seite 1110.

Analog wie Froschlarven verhalten sich dem osmotischen Drucke von Zuckerlösungen gegenüber auch Holothurien, die sich für Saccharose impermeabel erweisen (HENRI und LALOU, Bioch. 2, 108). Auf ähnlichen Verhältnissen beruht vermuthlich auch die Störung der Entwickelung von Seeigel-Eiern durch Zucker (FÜHNER, Bioch. 2, 250).

Zu Seite 1233.

Ueber die Beschleunigung der Reactions-Geschwindigkeiten durch Katalysatoren, z. B. die Platinmetalle, stellte NERNST theoretische Betrachtungen allgemeiner Art an (Z. Ph. 47, 55).

Zu Seite 1235.

Die bei der Einwirkung von Aluminium auf Dibromäthylen entstehende Metallverbindung zersetzt Zuckerlösung unter Gasentwickelung und unter Bildung einer hellrothen, an der Luft nachdunkelnden Substanz (FÜRSTENHOFF, Bl. B. 19, 419).

Zu Seite 1268.

Falls nach WOHL (B. 23, 2098) der hydrolytischen Spaltung des Rohrzuckers eine Lösung der Oxydbindung der Fruktose unter Addition, z. B. von H und Cl, vorausgeht, würde es dieser Umstand erklärlich machen, dass die Inversion an das Vorhandensein freier Ionen (speciell H-Ionen und zugehöriger Anionen) geknüpft ist, dass ihre Geschwindigkeit nicht nur von der Ionen-Concentration, sondern auch von der Natur des jeweiligen Anions abhängt, und dass sie entsprechend der Theorie von ARRHENIUS als zweistufiger Vorgang verläuft, wobei dann das hypothetische Additionsproduct den „activen Rohrzucker“ darstellen könnte; dass dieser nur in sehr geringer Concentration auftritt, würde darauf schliessen lassen, dass die nachfolgende hydrolytische Spaltung schneller verläuft als die primäre Bildung des Additionsproductes. Auch mit den übrigen von ARRHENIUS gemachten Voraussetzungen lässt sich die angeführte Theorie vereinigen.

Zu Seite 1277.

Mittelst der Methode der Zuckerinversion untersuchten RICHARDS und BONNET (Z. Ph. 47, 34) das hydrolytische Gleichgewicht zwischen violettem und grünem Chromsulfat, und bestimmten die Abhängigkeit der Umwandlungs-Geschwindigkeit, sowie die des Endzustandes von der Temperatur.

Zu Seite 1298.

Auf Hefen-Invertin üben nach COLE (J. of phys. 30, 281) Salze einen die Hydrolyse des Rohrzuckers verzögernden Einfluss aus, der mit der Stärke der in den Salzen enthaltenen Basen, sowie mit der Werthigkeit der Kationen wächst; für das schwache Ammonium-Ion ist die Depression sehr gering, so dass z. B. Sal-

miak oder Ammoniumtartrat beschleunigend wirken, weil der Einfluss der Anionen weitaus überwiegt.

Durch geringen Zusatz von Salzsäure ($c = {}^1/_{3000}$-n) wird die Invertin-Wirkung ausserordentlich erhöht: binnen 51 Stunden wurden z. B. bei 39,5° in einer Zuckerlösung von $c = 23{,}73$ durch das Invertin allein 4,96 Proc. der Saccharose invertirt, durch die Säure allein (${}^1/_{3000}$-n = 0,0012 Proc.) 3,24 Proc., durch beide Mittel zusammen aber 59,58 Proc.

Offenbar wird die Enzymwirkung durch einen bestimmten Gehalt der Reactionsmischung an Ionen erheblich beeinflusst, und zwar erstreckt sich dieser Einfluss auf die Enzyme selbst.

Zu Seite 1301.

Nach Lambert (C. r. 138, 196) soll es für die Natur aller löslichen Enzyme charakteristisch sein, dass sie sog. n-Strahlen (Blondlot-Strahlen) aussenden; Meyer bezeichnet indessen diese Eigenschaft als eine bei pflanzlichen Substanzen ganz allgemein verbreitete (C. r. 138, 101).

Zu Seite 1305.

Invertine sind nach Marpmann (C. 1904, 319) stets im Honig vorhanden, und scheinen ein Charakteristicum seiner Reinheit zu bilden.

Nach Kastle und Clark (Am. 30, 422) finden sich Invertine ganz allgemein in sämmtlichen Theilen der Pflanzen verbreitet, und treten oft selbst dort in bedeutender (z. B. die der Diastasen oder Inulo-Fruktasen übersteigender) Menge auf, wo Stärke oder Inulin als Reservestoffe angehäuft werden, z. B. in den keimenden Knollen der Kartoffeln und in den Artischocken. Dies weist darauf hin, dass Rohrzucker auch zu anderen Kohlenhydraten und Polysacchariden in genetischer Beziehung steht, und als deren Vorstufe auftreten kann.

Zu Seite 1306.

Das Invertin aus Aspergillus niger untersuchte Kanitz näher (Pf. 100, 584), und fand, dass es am kräftigsten in Lösungen functionirt, die hinsichtlich Wasserstoff-Ionen ${}^1/_{3000}$-, höchstens aber ${}^1/_{300}$-normal sind.

Zu Seite 1306.

Der Presssaft von Monilia candida enthält nach Buchner und Meisenheimer (H. 40, 167) ein Endoenzym ziemlich widerstandsfähiger Art, denn er verträgt eintägiges Erwärmen auf 33°

und kurze Einwirkung von Aether oder Aceton ohne grosse Schädigung; der Presssaft, sowie das aus ihm mit Aceton dargestellte Dauerpräparat invertirt Rohrzucker kräftig, unter nur geringer gleichzeitiger Vergährung.

Zu Seite 1308.

In Milchsäure-Gährung wird Rohrzucker durch alle die von HENNEBERG (Ö. 32, 887) neuerdings untersuchten Erreger versetzt, mit Ausnahme jener der Gruppe 9. Für die der Gruppen 1, 3, 8, und 6 ist die optimale Concentration 20, 20, 10 bis 20, und 30 Proc.; am stärksten säuernd wirkt Gruppe 8; Gruppe 1 und 3 geben l-Milchsäure, Gruppe 6 liefert i-Milchsäure.

Zu Seite 1323.

Schön krystallisirte Doppelsalze des Rohrzuckers beobachtete GAUTHIER (C. r. 117, 1259), und stellte $C_{12}H_{22}O_{11}.KJ + 2H_2O$, ebenso zusammengesetzte Verbindungen mit LiCl, LiBr und LiJ, $C_{12}H_{22}O_{11}.CaBr_2 + 3H_2O$, ebenso zusammengesetzte Verbindungen mit CaJ_2, $SrCl_2$ und $SrBr_2$, ferner $2C_{12}H_{22}O_{11}.BaCl_2$, und analoge wasserfreie Verbindungen mit $BaBr_2$ und BaJ_2, rein dar. Ihre Abscheidung erfolgt stets nur ausserordentlich langsam.

Zu Seite 1330.

Zuckerkalk ist nach KOBERT als Antidotum bei Vergiftungen mit Oxalsäure und mit Phenol brauchbar.

Mit sauren Phosphaten setzt sich Zuckerkalk weder gleichmässig noch vollständig um, und ist daher zur Bestimmung der Harn-Acidität nach JOULIE (C. r. 125, 1129) nicht geeignet (GIRARD und VIRES, Bl. III, 27, 892).

Nach JACOBSEN (Chz. 19, 927) findet Zuckerkalk als sog. Zuckerkalk-Leim ausgedehnte Anwendung zu Klebezwecken.

Zu Seite 1353.

Colloidale Lösungen mittelst Zucker vermochte MÜLLER (B. 37, 11) auch aus Gold, nicht aber aus rothem Phosphor zu gewinnen; mit der Viscosität der Zuckerlösungen, die für $c = 50$ etwa achtmal grösser als für $c = 25$ gefunden wurde, steht die erwähnte Eigenschaft in keinem Zusammenhange.

Zu Seite 1353.

Rohrzucker erschwert oder verhindert (ähnlich wie Glykose, aber nicht so stark wie Laktose) die Coagulation mancher

Colloide (SPIRO, Bioch. 2, 102). Möglicher Weise ist es ähnlichen physikalischen Einflüssen auch zuzuschreiben, dass er die Umwandlung von Albumin in Globulin hemmt (MOLL, C. 1904, 297) und die Hämolyse durch Serum verlangsamt (WENDELSTADT, Bioch. 2, 165).

Zu Seite 1358.

Die von MEILLÈRE (J. pr. VI, 18, 385) beobachtete Farbenreaction des Yohimbins ist nach UTZ (C. 1904, 122) nicht für dieses charakteristisch.

Zu Seite 1372.

Zum Klären von Zuckerlösungen empfiehlt HORNE (S. C. II. 6, 31; Z. 54, 52) festes trockenes basisches Bleiacetat (72,70 Proc. Blei enthaltend) anzuwenden, und von diesem 0,1346 g an Stelle je eines Cubikcentimeters des üblichen Bleiessigs zuzusetzen.

Zu Seite 1433.

Milchsäure-Gährung der Trehalose bewirken von den neuerdings durch HENNEBERG (Ö. 32, 887) untersuchten Bacterien nur die der Gruppen 4 und 9.

Zu Seite 1484.

Milchsäure-Gährung der Maltose erregen sämmtliche neuerdings von HENNEBERG (Ö. 32, 887) beschriebene Bacterien, ausser jenen der Gruppe 9; am stärksten säuern die der Gruppen 1, 3, 4, und 5; die Gruppen 1 und 3 geben l-Milchsäure, die Gruppe 8 liefert i-Milchsäure.

Zu Seite 1553.

Aus Mazunhefe lassen sich Presssäfte und Aceton-Dauerpräparate darstellen, die Laktoglykase enthalten, und Laktose mit Leichtigkeit invertiren und vergähren (BUCHNER und MEISENHEIMER, H. 40, 167).

Die thierischen Zymasen von STOKLASA und CZERNY (B. 36, 4058) vergähren auch Laktose.

Zu Seite 1555.

Bacterium formicicum vergährt Laktose ebenso wie Glykose, giebt aber i-Milchsäure (OMELIANSKI, Chz. 28, R. 27).

Milchsäure-Gährung der Laktose veranlassen unter den neuerdings von HENNEBERG (Ö. 32, 887) beschriebenen Bac-

terien nur die der Gruppen 3, 8, und 9; Gruppe 3 liefert d-Milchsäure, Gruppe 8 i-Milchsäure.

Zu Seite 1573.

Laktose-Phenyl-Osazon geht nach PORCHER (Bl. III, 29, 1225) bereits bei wiederholtem Lösen in siedendem Wasser in sein Anhydrid $C_{24}H_{30}O_8N_4$ über, das aus Aceton in langen Nadeln vom Smp. 224° krystallisirt. Ebenso bildet sich das Anhydrid beim Trocknen des Osazones an der Luft oder über Schwefelsäure, und zwar binnen 2, 75, und 120 Tagen zu 5, 20, und 30 Proc.; aus diesem Verhalten erklären sich vermuthlich die von manchen Forschern (z. B. von PAVY) beobachteten Differenzen.

Zu Seite 1646.

Milchsäure-Gährung der Raffinose bewirken unter den neuerdings von HENNEBERG (Ö. 32, 887) beschriebenen Bacterien nur die der Gruppen 4 und 8.

Zu Seite 1864.

In einer vorläufigen Mittheilung (Neue freie Presse, Wien, 11. Februar 1904) betrachtet STOKLASA als Ursache des Diabetes die allgemeine Abschwächung der enzymatischen Wirkung der, durch glykolytische Functionen ausgezeichneten Organe, z. B. der Leber, der Muskeln, des Pankreas, und der Nieren. Die mit der alkoholischen Gährung bei anaërober Athmung identische Glykolyse ist zwar ein ganz allgemeiner primärer Vorgang, und vollzieht sich daher in allen Organen, vielleicht aber producirt jedes von diesen auch noch besondere specifische Enzyme. So z. B. vergähren die sehr kräftigen Enzyme von Leber und Muskeln mit Leichtigkeit d-Glykose, die der Leber aber ausserdem auch noch (nach vorheriger Hydrolyse) Araban und Xylan, so dass möglicher Weise Pentosurie dann auftritt, wenn diese Enzyme mangeln oder ganz fehlen; die Enzyme der Lunge sind gegenüber Laktose, die der Niere gegenüber Rohrzucker besonders wirksam; das Pankreas endlich zeigt keine auffällig starke Glykolyse, scheidet aber vermuthlich eine (sehr empfindliche) die Enzyme der übrigen Organe activirende Kinase aus.

Als Anzeichen der oben erwähnten allgemeinen Abschwächung ist das Auftreten von viel Milchsäure anzusehen, die normaler Weise nur in geringen Mengen nachweisbar ist; sie hemmt in hohem Grade die Thätigkeit sämmtlicher glykolytischer Enzyme,

besonders jene der pankreatischen, und bewirkt daher, sobald sie sich erst anzuhäufen begonnen hat, auch eine fortschreitende Anhäufung der Glykose. Wahrscheinlich ist sie auch als Quelle der β-Oxybuttersäure anzusehen. (Vor Erscheinen der ausführlichen Abhandlung ist eine Kritik dieser Angaben, die mit vielen anderen, oben angeführten, in mannigfaltigem Widerspruche stehen, nicht möglich.)

(Abgeschlossen am 22. Februar 1904.)

AUTORENREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

W.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

B.



C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.



Q.

R.



S.

T.

U.

Y.

Z.

